

TS 02/GRE1/0020/D  
double

88



OBSERVATOIRE DE GRENOBLE

et

LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

## THESE

présentée par

**Alix Peaudecerf**

pour obtenir le titre de

Docteur de l'université de Joseph Fourier – Grenoble I

Spécialité : Géophysique - Géochimie - Géomécanique

**Influence de cations sorbés sur la dissolution de l'apatite  
- approches microscopique et macroscopique -**



Date de soutenance : 15 février 2002

### Composition du jury :

Catherine Chauvel  
Jacques Schott  
Daniel Genest  
Christian Fouillac  
Laurent Charlet  
Yves Chapron

Présidente	Directeur de recherche, CNRS, Grenoble
Rapporteur	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
Rapporteur	Directeur de recherche, CNRS, Orléans
Examineur	Directeur de recherche, BRGM, Orléans
Examineur	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble
Examineur	Directeur de recherche, AIED, Grenoble



**Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier  
Grenoble I**

*Titre de l'ouvrage :*

**Influence de cations sorbés sur la dissolution de  
l'apatite  
- approches microscopique et macroscopique -**

*Nom de l'auteur :*

**Alix Peaudecerf**

**Résumé :** Un ensemble de méthodes complémentaires, macroscopiques (réacteur à flux continu, observation in situ) et microscopique (dynamique moléculaire) sont mises en œuvre pour étudier les principaux mécanismes de l'inhibition de la dissolution de l'hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) par des cations adsorbés tels que le zinc.

A l'échelle microscopique, nous avons étudié l'organisation de molécules d'eau et des ions zinc proches de la surface de l'apatite (001). Les ions zinc sont initialement présents dans la couche diffuse de l'interface eau/apatite. Une mise en commun de la sphère d'hydratation du zinc en solution et du calcium appartenant à la surface de l'apatite est observée qui pourrait être l'amorce d'un échange cationique. Les ions zinc sont principalement proches des sites phosphate. Les atomes d'oxygène de phosphate peuvent se substituer aux molécules d'hydratation du zinc d'où formation d'un complexe de sphère interne.

Ces résultats portant sur les premières étapes de la sorption ont été confirmés par l'étude cinétique macroscopique au laboratoire. Les échanges cationiques entre le calcium et le zinc ne sont visibles qu'au début des expériences (premières 2 heures) menées avec de fortes concentrations en zinc (0.2 mmol  $\text{Zn g}^{-1}$  d'apatite). Le site phosphate est le groupe fonctionnel principal de complexation du zinc ( $\log K = 1.25$ ). Ces résultats obtenus à l'aide d'un modèle de complexation de surface, confrontés aux cinétiques de dissolution, permettent de montrer que la sorption du zinc bloque les sites de dissolution.

Comme application à ce travail, nous avons étudié la préservation de l'apatite (qui est le composé minéral principal des os) sur une échelle de temps de 5000 ans dans un site archéologique lacustre. Cette conservation est due à différents phénomènes diminuant la solubilité ou bloquant la dissolution : une recristallisation de l'apatite augmentant la taille des cristaux, un enrichissement d'ions et un milieu sédimentaire anoxique favorable, formé de calcite.

**Mots clés :** apatite, zinc, dynamique moléculaire, cinétique, adsorption, échange cationique, précipitation, coprécipitation, dissolution



TS 02/CH21/0020  
double

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE  
et  
LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

## THESE

présentée par

**Alix Peaudecerf**

pour obtenir le titre de  
Docteur de l'université de Joseph Fourier – Grenoble I

Spécialité : Géophysique - Géochimie - Géomécanique

**Influence de cations sorbés sur la dissolution de l'apatite  
- approches microscopique et macroscopique -**



Date de soutenance : 15 février 2002

### Composition du jury :

Catherine Chauvel  
Jacques Schott  
Daniel Genest  
Christian Fouillac  
Laurent Charlet  
Yves Chapron

Présidente Directeur de recherche, CNRS, Grenoble  
Rapporteur Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse  
Rapporteur Directeur de recherche, CNRS, Orléans  
Examineur Directeur de recherche, BRGM, Orléans  
Examineur Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble  
Examineur Directeur de recherche, AIED, Grenoble

ppm 064959147



## REMERCIEMENTS

A l'heure de conclure ces années de doctorat, je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui les ont accompagnées.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir bien voulu évaluer cette thèse :

- Jacques Schott et Daniel Genest qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire
- Catherine Chauvel, qui a bien voulu présider le jury
- Christian Fouillac qui s'est libéré de ses nombreuses obligations pour être examinateur.

Tous ont apporté leur critiques constructives.

Je remercie Alain Manceau de m'avoir accueillie au sein de l'équipe de géochimie. J'adresse une mention toute particulière à mes deux directeurs de thèse : Laurent Charlet qui m'a acceptée en thèse, a permis que ce travail soit varié et passionnant, et Yves Chapron, faux retraité mais disponible, qui m'a initiée à la dynamique moléculaire. Je les remercie vivement tous les deux.

Ce travail a été enrichi par la collaboration de Philippe Van Capellen. Je le remercie pour sa gentillesse, son calme et sa disponibilité dans les discussions géochimiques et comme dans celles continuées dans les bars...

La partie de la thèse réalisée sur le terrain a été effectuée grâce à une collaboration avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France. Je remercie tout particulièrement Ina, la binôme de cette étude, avec qui j'ai passé des bons moments sur le site archéologique Chalain mais aussi sur d'autres terrains !. Je tiens à remercier toute l'équipe des archéologues : Pierre Petrequin, le responsable de l'équipe qui nous a initiées au site, Bruno, le plongeur des grands fonds, Alain qui nous a donné un sérieux coup de main pour que les analyses soient instantanées !...

Que seraient ces années sans l'équipe de géochimie, population sans cesse renouvelée qui partage les joies et les moments difficiles ?

Merci à Bruno, Martine, Delphine, Nicolas, Christophe, Jean-Bernard, Laurent pour m'avoir aidée dans la résolution des nombreux problèmes pratiques. Je remercie Lorenzo pour les discussions enrichissantes. Je veux remercier chacun pour avoir partagé avec moi la vie de tous les jours avec ses soucis et ses bon moments : Delphine, Tanya, Christophe, Gabriela, Marie-Pierre, Christine, Ahmad, Anne-Claire, Francis, Virginie, Michel, Géraldine, Roland, Anita, Tatiana, Eric, Frédéric, Tomo et les nombreux stagiaires...

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à toute l'équipe du secrétariat. Leur efficacité à résoudre tous les tracas administratifs m'a été très précieuse, leur gentillesse m'a permis de trouver leur bureau accueillant. De même pour Aïcha et sa petite sœur qui passent



dans nos bureaux avec leur engin qui fait du bruit mais il y a toujours la question quotidienne : « comment ça va ? ».

Je remercie Jacqueline, le chef de la maison Chapron pour son accueil ; Uta ma grande sœur scientifique et dans le cœur, Emmanuelle ma binôme en tout genre à Grenoble.

Enfin les mots me manquent pour exprimer toute ma profonde gratitude pour le soutien apporté par l'amour que j'ai reçu de ma famille quelles que soient les vagues de la vie. Merci Gaby de ta patience !

## SOMMAIRE



<b>1 RÉSUMÉ</b>	<b>9</b>
<b>2 ABSTRACT</b>	<b>10</b>
<b>3 INTRODUCTION</b>	<b>13</b>
<b>4 APATITES</b>	<b>17</b>
4.1 L'ORIGINE DE L'APATITE	17
4.2 A QUOI SERVENT LES APATITES ?	18
4.3 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES	19
4.4 RÉACTIVITÉ DE SURFACE	21
4.4.1 L'EAU ET SES PROPRIÉTÉS	21
4.4.2 INTERFACE EAU-MINÉRAL	22
4.4.2.1 Interactions électrostatiques et autres	23
4.4.2.2 Solvation de l'interface : double couche	23
4.4.2.3 Complexation de surface de l'eau : Propriétés acido-basiques	24
4.4.3 PROPRIÉTÉS DE RÉTENTION : LES MÉCANISMES DE SORPTION D'IONS	27
4.4.3.1 Les cations en solution	28
4.4.3.2 Adsorption : surface d'oxyde	28
4.4.3.3 Echange d'ions entre solution et apatite	30
4.4.3.4 Absorption-diffusion	32
4.4.3.5 Précipitation-coprécipitation	32
4.4.4 LES PROCESSUS DE DISSOLUTION-PRÉCIPITATION-RECRISTALLISATION.	33
4.4.4.1 La formation et l'évolution d'un minéral dans le temps	33
4.4.4.2 Solubilité	35
4.4.4.3 Effet de la cristallinité	36
4.4.4.4 Effet des impuretés dans ou sur le cristal	36
4.4.4.5 Les paramètres influençant sur la solubilité	37
<b>5 MATÉRIELS ET MÉTHODES</b>	<b>41</b>
5.1 MÉTHODE DE SIMULATION	41
5.1.1 INTRODUCTION À LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE	41
5.1.2 CONSTRUCTION DU SYSTÈME EAU-CATIONS-HYDROXYLAPATITE	41
5.1.3 LES ATOMES ET LEURS FORCES INTER-AGISSANTES ENTRE EUX : LA MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE.	44
5.1.3.1 L'énergie empirique	44
5.1.3.2 Paramétrisation du champ de force	47
5.1.3.3 L'énergie effective	48
5.1.4 DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE : PARCOURIR L'ESPACE DE PHASE	50
5.1.5 RÉCAPITULATIF DES PARAMÈTRES DE LA SIMULATION	52
5.1.6 VISUALISATION DES RÉSULTATS	54
5.2 MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	56



5.2.1	RÉACTEURS À FLUX CONTINU	56
5.2.2	CARACTÉRISATION DE L'HYDROXYLAPATITE SYNTHÉTIQUE	57
5.2.3	PRÉSENTATION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL	58
5.2.4	PRÉPARATION DE LA SOLUTION D'ENTRÉE	59
5.2.4.1	Déroulement de l'expérience	59
5.2.5	DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ DE ZINC SORBÉ	60
5.2.6	MODÉLISATION :	61
5.2.6.1	Isothermes d'adsorption	61
5.2.6.2	Complexation de surface	61
5.3	MATÉRIELS ET MÉTHODES DE TERRAIN	63
5.3.1	INTRODUCTION	63
5.3.2	DESCRIPTION DU SITE	64
5.3.2.1	Situation géographique	64
5.3.2.2	Contexte géologique	65
5.3.2.3	Bilan hydrique	67
5.3.2.4	Occupation des sols du bassin versant et risques de pollution	68
5.3.3	CAMPAGNE DE PRÉLÈVEMENT	69
5.3.4	TECHNIQUE D'ANALYSE	70
5.3.4.1	Analyse sur le terrain	70
5.3.4.2	Analyse de l'eau en laboratoire	70
5.3.4.3	Analyse des sédiments	71
5.3.4.4	Analyse des ossements	71
5.3.5	EXPLOITATIONS DES RÉSULTATS	73

## **6 APPROCHE DE CATION SUR LA SURFACE DE L'HYDROXYLAPATITE 79**

*(Molecular Dynamics Simulations of zinc ion aqueous species at the hydroxyapatite/water interface, article in preparation)*

6.1	STRUCTURE DES MOLÉCULES D'EAU À L'INTERFACE EAU/MINÉRAL	79
6.2	L'APPROCHE DU ZINC DE LA SURFACE DE L'APATITE	80

## **7 INFLUENCE DES CATIONS SUR LA DISSOLUTION DE L'HYDROXYLAPATITE 121**

*(Inhibition of hydroxylapatite dissolution by  $Zn^{2+}$ : A stirred flow-through reactor study, article in preparation)*

7.1	INTÉRACTION ENTRE HYDROXYLAPATITE ET SOLUTION DE ZINC	121
7.1.1	DISSOLUTION	121
7.1.2	SORPTION	123
7.2	INTERPRÉTATION À L'AIDE DE MODÈLES	124

## **8 APPLICATION : INFLUENCE GÉOCHIMIQUE SUR LA CONSERVATION D'OSSEMENTS ARCHÉOLOGIQUES IN-SITU. 163**

*(The physico-chemical environment of well preserved archaeological bones-The Chalain Lake case-, article in preparation)*

8.1	EQUILIBRE AVEC LES PHOSPHATES, CRISTALLISATION	164
8.2	PRÉSENCE D'IONS ÉTRANGERS DANS LES OS	164
8.3	ENVIRONNEMENT DE CALCITE ET ANOXIQUE	165

## **9 CONCLUSION 197**

## **10 PERSPECTIVES 201**

## **11 BIBLIOGRAPHIE 205**



RESUME-ABSTRACT



## 1 RESUME

Un ensemble de méthodes complémentaires, macroscopiques (réacteur à flux continu, observation in situ) et microscopique (dynamique moléculaire) sont mises en œuvre pour étudier les principaux mécanismes de l'inhibition de la dissolution de l'hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) par des cations adsorbés tels que le zinc.

A l'échelle microscopique, nous avons étudié l'organisation de molécules d'eau et des ions zinc proches de la surface de l'apatite (001). Les ions zinc sont initialement présents dans la couche diffuse de l'interface eau/apatite. Une mise en commun de la sphère d'hydratation du zinc en solution et du calcium appartenant à la surface de l'apatite est observée qui pourrait être l'amorce d'un échange cationique. Les ions zinc sont principalement proches des sites phosphate. Les atomes d'oxygène de phosphate peuvent se substituer aux molécules d'hydratation du zinc d'où formation d'un complexe de sphère interne.

Ces résultats portant sur les premières étapes de la sorption ont été confirmés par l'étude cinétique macroscopique au laboratoire. Les échanges cationiques entre le calcium et le zinc ne sont visibles qu'au début des expériences (premières 2 heures) menées avec de fortes concentrations en zinc ( $0.2 \text{ mmol Zn g}^{-1}$  d'apatite). Le site phosphate est le groupe fonctionnel principal de complexation du zinc ( $\log K = 1.25$ ). Ces résultats obtenus à l'aide d'un modèle de complexation de surface, confrontés aux cinétiques de dissolution, permettent de montrer que la sorption du zinc bloque les sites de dissolution.

Comme application à ce travail, nous avons étudié la préservation de l'apatite (qui est le composé minéral principal des os) sur une échelle de temps de 5000 ans dans un site archéologique lacustre. Cette conservation est due à différents phénomènes diminuant la solubilité ou bloquant la dissolution : une recristallisation de l'apatite augmentant la taille des cristaux, un enrichissement d'ions et un milieu sédimentaire anoxique favorable, formé de calcite.

**Mots clefs :** apatite, zinc, dynamique moléculaire, cinétique, adsorption, échange cationique, précipitation, coprécipitation, dissolution.



## 2 ABSTRACT

The mechanisms of hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) dissolution inhibition by the cation adsorption, are investigated by combined macroscopic (Stirred Flow-Reactor and in situ observation) and microscopic (molecular dynamic simulations) methods.

At a microscopic scale, we study the water molecules and zinc ions, close to the apatite (001) surface. The zinc ions form are initially present in the diffuse swarm. If the zinc ions get closer to the reactive calcium surface, zinc ions and the calcium atoms end up sharing their hydration sphere. This could be the beginning of an exchange between zinc and calcium ions. The zinc ions may further have hydrogen bond with surface phosphate ions. Finally, a phosphate oxygen atom may enter the zinc hydration sphere and form that way an inner sphere surface complex.

These results related to the first step of sorption mechanism are confirmed by a kinetic macroscopic study. Flow-through reactor experiments show cation exchange between apatite surface calcium ions and aqueous zinc ions to occur at high initial zinc concentration experiments (from  $0.2 \text{ mmol g}^{-1}$  zinc total moles per apatite mass) and in the early phases of the experiment (about 2 hours). However surface complex formation is the major mechanism at work in most experiments, for all zinc concentrations and during all reaction times especially onto the phosphate sites ( $\log K = 1.25$ ). Dissolution experimental data and surface complexation model highlight that zinc sorption blocks the dissolution sites.

In application to this work, we have studied well-preserved 5000 years archaeological bones. Apatite is the principal mineral component of the bone. Good bone conservation is shown to be due to different phenomena decreasing the solubility or blocking the dissolution: the recrystallisation of apatite increased crystal size, an enrichment of ions (on the surface and in the structure of bones) and favourable anoxic sedimentary environment formed by calcite.

## INTRODUCTION



### 3 INTRODUCTION

L'apatite est le composé phosphaté le plus abondant sur terre, dans les sédiments et dans les roches. C'est aussi le principal composant minéral des ossements, arêtes et dents.

On l'utilise dans des domaines très divers comme :

- La fertilisation des sols (les engrais phosphatés, sont de l'apatite transformée en brushite).
- La remédiation des sols pollués et le confinement des déchets radioactifs. En effet, d'une part, la dissolution de l'apatite conduit à la libération d'ions phosphate qui vont s'associer aux cations (des métaux lourds ou radionucléides), pour former des solides peu solubles. D'autre part, l'apatite a de par sa structure, de fortes propriétés de rétention des ions. Ces deux phénomènes permettent de piéger des ions indésirables et donc d'empêcher qu'ils ne se propagent dans les nappes d'eau, et à terme contaminent l'homme.

Ainsi l'apatite joue un rôle crucial à la fois dans la vie de l'organisme (os, dents) et dans l'environnement. Dans ces diverses applications, il est important de connaître l'influence des ions étrangers sur la dissolution de l'apatite, particulièrement pour le stockage des déchets radioactifs qui nécessite une longue durée de stabilité. L'étude des sites archéologiques où sont enfouis des ossements depuis quelques milliers d'années est donc particulièrement intéressante. Des analyses réalisées sur ces os bien conservés ont montré leur enrichissement en divers éléments comme le zinc, le fer, le manganèse, le strontium, l'aluminium (ELLIOTT and GRIME, 1993; QUATTROPANI et al., 1999).

La formule générale des apatites est  $(Me^{2+})_5(XO_4^{3-})_3(Y^-)$ . Divers cations ( $Me^{2+}$ ), anions ( $Y^-$ ) et oxyanions ( $XO_4^{3-}$ ) peuvent entrer dans cette composition. Dans cette étude nous nous intéresserons principalement à l'hydroxylapatite  $[Ca_5(PO_4)_3OH]$  qui est le composant principal des ossements. Nous choisissons le zinc comme "élément perturbateur" de la dissolution de l'apatite. En effet, le zinc est le métal le plus important dans le corps humain après le fer. Un adulte humain contient 2-3 g de zinc qui ont un rôle actif ou qui font partie de la structure de 200 enzymes et protéines (RICHENS, 1997). Il est utilisé dans la lutte contre les caries (HARRAP et al., 1983) et on l'a retrouvé à la surface des os préhistoriques bien conservés (ELLIOTT and GRIME, 1993). C'est aussi un métal facile à manipuler et à analyser.

Le but de ce travail est d'étudier l'influence du zinc sur la dissolution de l'hydroxylapatite. L'étude est réalisée en trois étapes :

- La première, une approche micromoléculaire :

Nous observons, d'abord, la structure de l'eau à proximité de la surface de l'apatite. Ensuite nous étudions le comportement de l'eau à la surface de l'apatite et suivons l'approche d'un ion zinc vers la surface, c'est à dire que nous déterminons vers quels sites il se prépare à se complexer et avec quelle coordination cette complexation se réalise.

Ces questions sont résolues par simulations de dynamique moléculaire.

- La deuxième étape est une étude macromoléculaire de l'influence du zinc sur la dissolution de l'apatite. Elle est réalisée en laboratoire à l'aide de réacteur à flux continu. Les résultats seront modélisés à l'aide de modèles théoriques adéquats afin de déterminer les constantes cinétiques et thermodynamiques de la réaction.
- La troisième étape est une étude in situ sur un site archéologique néolithique dans le lac de Chalain (Jura). L'altération des vestiges osseux dans un milieu géochimique donné dépend en effet de la composition chimique des solutions présentes dans les sols ou des sédiments où ces vestiges sont conservés. Nous avons donc prélevé et analysé tant le milieu géochimique que les ossements. Nous pourrions ainsi évaluer les facteurs qui influencent la conservation des ossements. Cette partie du travail a été effectuée en étroite collaboration avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France.

## APATITES



## 4 APATITES

### 4.1 L'ORIGINE DE L'APATITE

L'apatite, tire son nom du grec *apatao* qui signifie illusion. En effet, les minéralogistes anciens pensaient que chaque minéral était caractérisé par une couleur. Or l'apatite a des couleurs très variées. On l'a confondue avec les minéraux les plus divers. Sa composition chimique fut déterminée à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle. En raison des confusions qu'elle avait fait naître, le professeur Abraham Gottlob Werner, de l'école des Mines de Freiberg, lui donna le nom apatite.

Les apatites représentent la variété la plus abondante des phosphates calciques. Leur formule générale peut s'écrire  $(\text{Me}^{2+})_5(\text{XO}_4^{3-})_3(\text{Y}^-)$  avec :

$\text{Me} = \text{Ca, Pb, Sr, Ba, terres rares...}$

$\text{X} = \text{P, As, V, Si, Mn...}$

$\text{Y} = \text{OH, F, Cl, Br...}$

Les minéraux apatitiques se forment naturellement et sont stables dans un large éventail d'environnements géologiques et ce pour de très longues périodes. Les apatites des roches ignées et métamorphiques sont bien cristallisées. On y observe essentiellement des apatites de composition proche de la fluoroapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) et en très faible quantité d'hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ). En revanche, les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et diffèrent considérablement des hydroxylapatites et fluoroapatites, principalement parce qu'elles sont carbonatées ; on y trouve principalement la francolite ( $(\text{Ca, Na, Mg})_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F, OH})$ ) et la dallite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{OH}$ ). Les apatites sédimentaires sont formées de phosphates provenant des apatites authigènes sorbées sur des minéraux, ou de nature biogène (dégradation de la matière organique, os, arêtes...) (VAN CAPPELLEN, 1991).

En effet, le milieu biologique recèle une autre source de production d'apatite. Les tissus calcifiés des systèmes biologiques sont composés d'une matrice organique et d'une phase minérale. Chez les invertébrés (échinodermes, mollusques, arthropodes...), il s'agit de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  sous forme de calcite ou d'aragonite. Chez les vertébrés, la phase inorganique consiste en un ou plusieurs types de phosphates, principalement calciques. Le phosphate de calcium, idéalisé comme une apatite hydroxylée de formule  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , constitue la majeure partie inorganique des os, arêtes, tissus calcifiés et des dents (LEGEROS and LEGEROS, 1984).



## 4.2 A QUOI SERVENT LES APATITES ?

Elles sont utilisées dans de nombreux domaines :

- Pour leurs différentes couleurs, les apatites sont utilisées dans l'industrie de pierres fines, en bijouterie. Elles ont aussi, paraît-il, la propriété de guérir toutes sortes de maux, d'améliorer la vie (procurer la rigueur intellectuelle, soulager les peines amoureuses, atténuer les enrouements... (CRYSTAL-ENERGY, 2000)) !
- La plus grande partie de l'apatite est utilisée pour l'industrie : additions nutritives des animaux, fabrication de détergents, d'engrais, et bien d'autres applications industrielles. Les plus importantes sources d'extraction d'apatite sont les dépôts d'Afrique du Nord, de Floride, de certaines îles du Pacifique et de la péninsule de Kola en Russie (Figure 4.1).

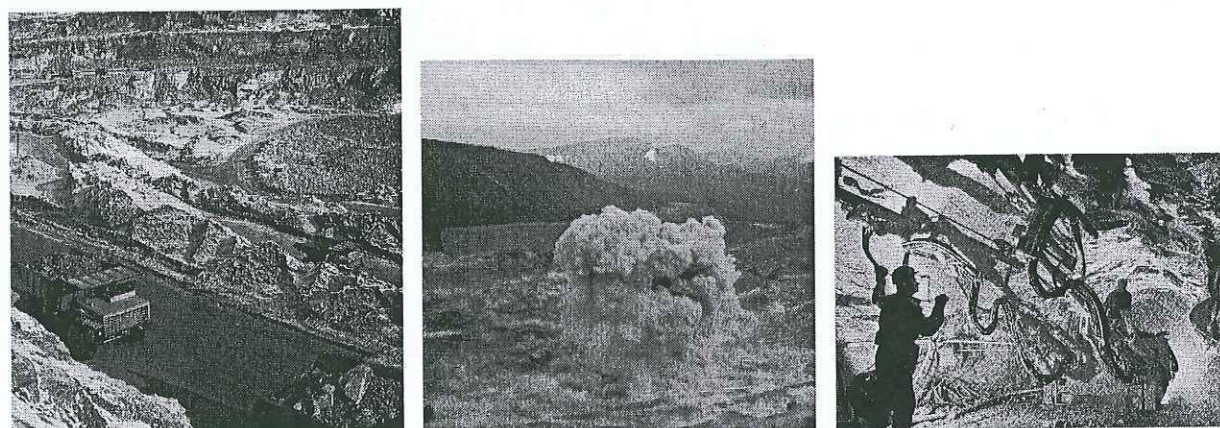


Figure 4.1 : Exemple d'extraction de l'apatite à Apatity en Russie (MAISTERMAN, 1994).

- Une nouvelle technologie émerge : la remédiation par l'apatite des métaux lourds contenus dans des sols pollués (MA et al., 1995; TRAINA and LAPERCHÉ, 1999; UFA VENTURES, 1996). Déjà une entreprise américaine (UFA VENTURE) propose dans ses services de vendre de l'apatite (575 \$ par tonne) pour stabiliser des métaux lourds. Cette technique permet, soit de fixer les métaux sur l'apatite par des liaisons chimiques, soit de former de nouvelles phases stables, empêchant ainsi le transfert de ces métaux vers des nappes phréatiques ou dans la chaîne alimentaire. Tout au long de ce travail nous allons étudier ce phénomène de fixation du zinc. D'autres projets de recherche sont en cours pour utiliser l'apatite comme barrière aux radionucléides pour le stockage des déchets radioactifs (NAFTZ et al., 1999; PERRONE, 1999).
- L'apatite est aussi sujet de nombreuses recherches pour comprendre ses propriétés et ainsi comprendre la constitution des vertébrés.

## 4.3 PROPRIETES STRUCTURALES

Les apatites ont une structure caractérisée par un système hexagonal, et appartiennent au groupe  $P6_3/m$ . Les dimensions de la maille de l'hydroxylapatite sont (SUDARSANA and YOUNG, 1969) :

$$\begin{array}{ll} a, b &= 9.424 \text{ \AA} & \alpha, \beta &= 90^\circ \\ c &= 6.879 \text{ \AA} & \gamma &= 120^\circ \end{array}$$

La structure de l'hydroxylapatite peut être décrite de la manière suivante (Figure 4.2) : chaque ion de  $\text{OH}^-$  est entouré par trois atomes de calcium ( $\text{Ca}_{II}$ ) auxquels sont liés des groupements de phosphate et qui sont eux même liés à d'autres calcium  $\text{Ca}_I$ , formant ainsi un réseau hexagonal compact, sa densité est de  $3.1\text{-}3.35 \text{ g cm}^{-3}$  (en comparant avec la calcite :  $2.7\text{-}2.9 \text{ g cm}^{-3}$  (CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY & PHYSICS, 1982-83)). Chaque  $\text{Ca}_I$  est entouré de neuf atomes d'oxygène et chaque  $\text{Ca}_{II}$  de sept atomes d'oxygène (SUDARSANA and YOUNG, 1969). Les  $\text{OH}^-$  occupent le centre de canaux (de 3 à 3.5 Å de diamètre) formés par les atomes  $\text{Ca}_{II}$ . Cette position particulière leur confère une très grande mobilité au sein de la structure cristalline, ce qui facilite aussi les substitutions. Le plan cristallographique (001), perpendiculaire aux canaux, va donc jouer un rôle particulier lors des réactions physico-chimiques entre minéral et solution (Figure 4.3).

Tous les ions de la matrice sont échangeables, et ces substitutions peuvent entraîner d'importantes variations des propriétés physiques, chimiques et cristallographiques. Les apatites peuvent tolérer d'importants écarts à leur stœchiométrie idéale tout en conservant une grande stabilité.

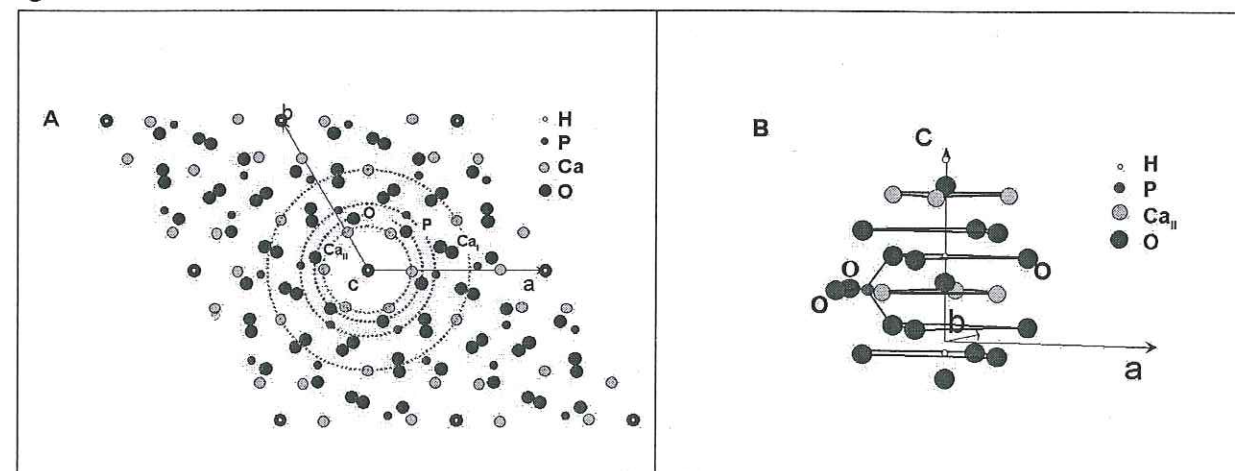


Figure 4.2 : (a) Vue de la structure de l'hydroxylapatite dans le plan (001). (b) Vue de la structure de l'environnement de l'axe z.



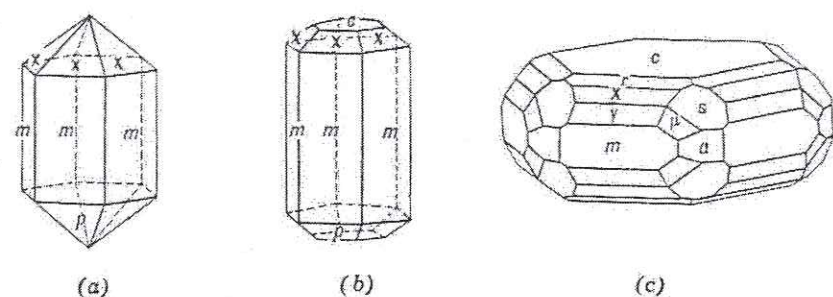


Figure 4.3 : Forme du cristal de l'apatite : le plan (0001) est représenté par "c" (correspondant au plan 001) et le plan (1010) par m.

## 4.4 REACTIVITE DE SURFACE

### 4.4.1 L'EAU ET SES PROPRIETES

Une molécule d'eau peut être représentée en trois dimensions sous forme d'un tétraèdre déformé. Les deux liaisons de H-O-H forment un angle de  $104.5^\circ$  (au lieu de  $109.5^\circ$  dans un tétraèdre parfait). La molécule d'eau se comporte comme un dipôle ; le pôle oxygène, avec des paires d'électrons libres, est chargé négativement, tandis que les deux atomes d'hydrogène représentent la charge positive du dipôle (Figure 4.4). Cette distribution en charge inégale permet la formation d'associations entre molécules d'eau grâce à des liaisons hydrogène. L'énergie des liaisons hydrogène est de 10 à 50 fois plus faible que celles des liaisons covalentes O-H. Dans la glace, ces associations sont cependant suffisantes pour que puisse se former une structure organisée de molécules d'eau. Dans l'eau liquide, une partie de cette structure est conservée. Une molécule d'eau liquide a une organisation moyenne dans son premier entourage de 4 molécules d'eau (Figure 4.5), en coordination tétraédrique.

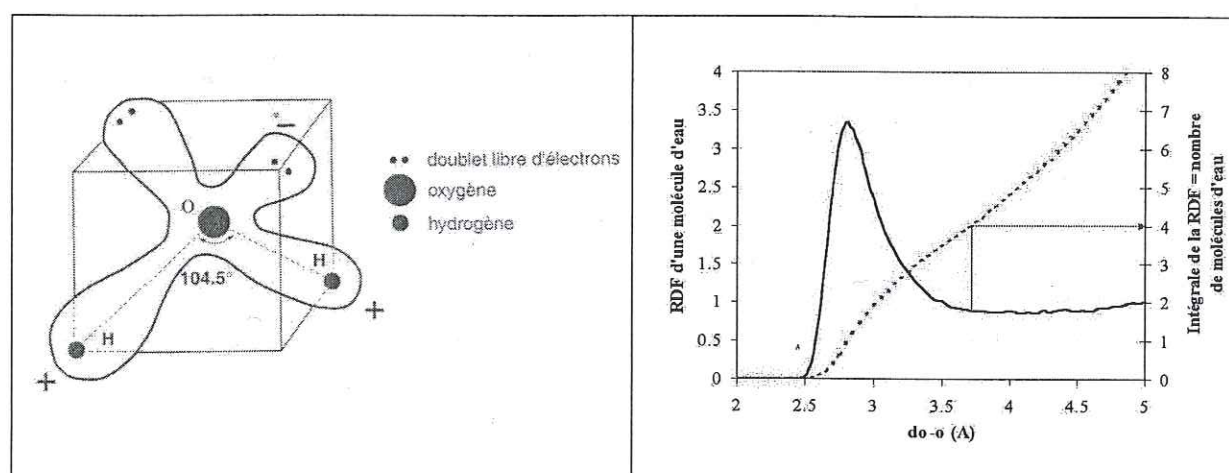


Figure 4.4 : Molécule d'eau et son nuage électronique sous forme d'un tétraèdre déformé (SIGG et al., 2000)

Figure 4.5 : RDF (*Radial distribution function*) représentant l'organisation moyenne des molécules d'eau liquide autour d'une molécule d'eau, la distance au premier pic est la distance de la première sphère d'hydratation de la molécule d'eau. L'intégrale de ce pic représente le nombre de molécules d'eau compris dans cette sphère d'hydratation (voir 5.1.6).

L'organisation des liquides, dans un volume, est liée à l'échelle de temps sur laquelle ces molécules sont observées (SPOSITO, 1984). Sur une échelle de temps courte, comparable à



la période de vibration de l'hydrogène (environ  $2.10^{-15}$  s), la molécule d'eau a une organisation avec ses voisines appelée *structure instantanée* (I). Cette structure n'est pas régulière, l'échelle est trop courte pour qu'elle puisse se positionner et s'orienter. Il est nécessaire d'avoir une échelle de temps d'environ  $10^{-11}$  s pour observer une organisation spatiale stable. Ceci correspond à l'ordre de grandeur de temps nécessaire pour qu'une molécule d'eau puisse diffuser sur une distance égale à son propre diamètre dans un volume d'eau (ATKINS, 1998; SPOSITO, 1984). Cette structure s'appelle, *structure moyenne de vibration* (V). Finalement à une échelle de temps beaucoup plus longue de l'ordre  $10^{-6}$  s, la molécule d'eau est entourée d'une structure connue sous le nom de *structure moyenne de diffusion* (D). Cette structure inclut les effets de vibration, de rotation et de translation des molécules d'eau. Elle est beaucoup mieux ordonnée que la structure V, car elle représente une moyenne sur des temps longs. Il est clair que la structure de l'eau liquide est dynamique. Ces différents arrangements des molécules d'eau sont mesurés par des techniques qui l'explorent sur différentes échelles de temps (Figure 4.6). La simulation de la dynamique moléculaire s'intéresse à des échelles de temps correspondant à la structure V de l'eau.

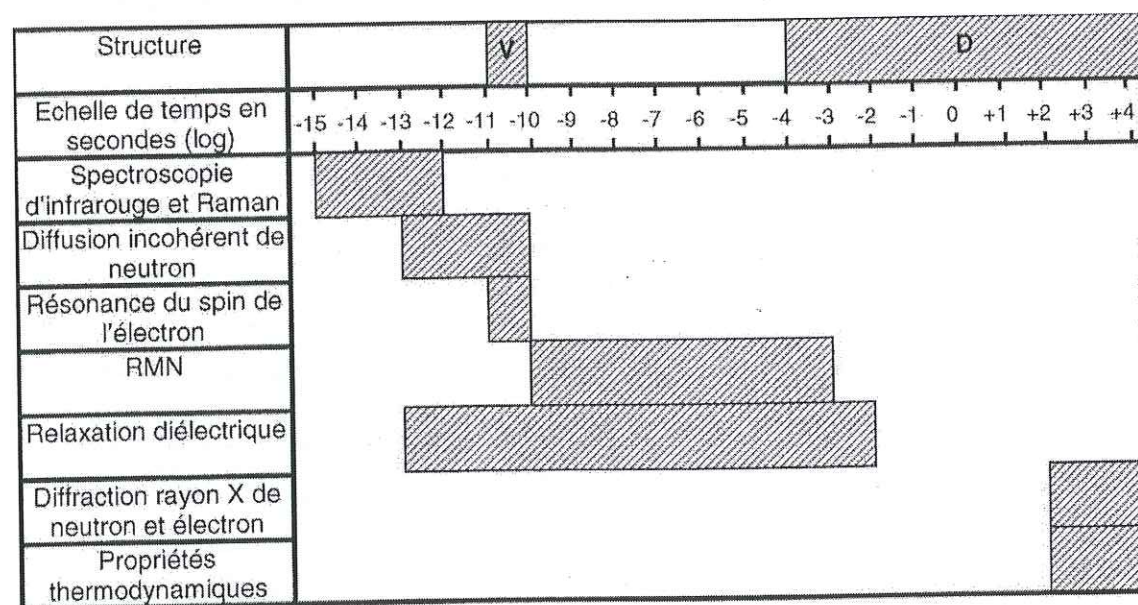


Figure 4.6 : Différentes méthodes pour analyser les molécules d'eau en fonction des échelles de temps (d'après SPOSITO, 1984).

#### 4.4.2 INTERFACE EAU-MINERAL

A l'échelle moléculaire, quand l'eau s'adsorbe sur des surfaces d'oxyde, elle forme une première couche liée aux sites de surface du minéral par des liaisons hydrogène. Les molécules d'eau de cette couche sont immobiles, elles ont une constante diélectrique faible (cette valeur est fonction de la liberté de mouvement des molécules). Les molécules d'eau des couches suivantes développent une structure avec une densité de liaisons d'hydrogène bien

plus importante que celle de l'eau liquide, peut être similaire à celle de la glace (PARKS, 1990). Ces résultats ont été observés expérimentalement avec de l'eau gazeuse, pour différents minéraux tels que : la silice (ANDERSON, 1965), le quartz (PASHLEY and KITCHENER, 1979), l'hématite (MCCAFFERTY and ZETTLEMOYER, 1971), les argiles (FRIPIAT et al., 1982) et dans des régions interfeuillières des argiles (SPOSITO, 1984). Dans la suite de ce chapitre nous allons décrire les mécanismes semblables qui peuvent s'exercer entre un autre minéral, l'apatite, et l'eau. LEGEROS et al. (1978) ont en effet observé des molécules d'eau adsorbées sur l'apatite par spectroscopie d'infrarouge et une instabilité de ces molécules au dessus de 200°C.

##### 4.4.2.1 Interactions électrostatiques et autres

Exprimé de manière simplifiée, on peut dire, que les forces chimiques agissent sur des courtes distances et les forces électrostatiques, à plus grandes distances. Il existe aussi d'autres forces principalement de nature électrique, qui se manifestent dans les molécules à caractère dipolaire. L'énergie résultant des interactions dipôle-dipôle est appelée énergie d'orientation.

Les forces de dispersion, dites de London-Van der Waals, possèdent des énergies d'interaction d'environ 10 à 40 kJ mol<sup>-1</sup>, qui sont faibles par rapport aux interactions électrostatiques (paires d'ions) ou aux liaisons covalentes (> 10 kJ mol<sup>-1</sup>) mais qui sont fortes par rapport aux énergies d'orientation (< 10 kJ mol<sup>-1</sup>).

Du fait de sa petite taille, l'ion hydrogène a tout au plus un nombre de coordination de 2 (deux atomes à son contact). Dans une liaison d'hydrogène, deux nuages de doublets d'électrons sont liés pour maintenir ensemble deux molécules dipolaires. L'énergie d'interaction est de 10 à 40 kJ mol<sup>-1</sup>. La distance entre atomes O et H liés par ces liaisons sont inférieures à 2 Å. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.4.1, la liaison hydrogène joue un rôle particulièrement important dans la structure des molécules d'eau liquide.

Ces différentes interactions interviennent dans les réactions entre le soluté et le minéral entraînant ainsi des conséquences sur la structure de la solution à la surface.

##### 4.4.2.2 Solvation de l'interface : double couche

A la jonction de deux phases, comme à l'interface eau-minéral, se crée un potentiel (BOCKRIS and REDDY, 1977). Suivant la nature de la solution, le potentiel peut résulter de deux mécanismes différents. Si la solution est un électrolyte, c'est à dire si elle est chargée, le potentiel sera induit par le mouvement de la redistribution de ces charges vers la surface du minéral. Sinon, avec une solution non chargée, le potentiel se développe grâce aux molécules qui ont un dipôle permanent ou induit par la surface (molécules d'eau). Ce potentiel existe sur une distance de quelques Angström près de la surface, plus loin la solution garde ses



caractéristiques initiales. Cette redistribution des charges mobiles et de l'orientation des dipôles, en comparant au volume liquide, est décrite comme une double couche. Récemment cette double couche vient d'être observée par une mesure directe par ondes stationnaires de rayons X (XWS) (FENTER et al., 2000a). La première couche est largement occupée par les dipôles des molécules d'eau. Cette couche, fortement structurée à la surface, est d'autant plus épaisse que la surface est polaire et que la densité de charge est élevée. On l'appelle *la couche compacte de Stern* (SCHINDLER and STUMM, 1987 ; JOLIVET, 1994). Les ions à densité de charge relativement faible ne peuvent pas pénétrer dans cette couche dite de Stern. Cette limite d'approche correspond grossièrement à un plan que l'on nomme le plan externe de Helmholtz (*OHP Outer Helmholtz Plan*). A partir de ce plan, le potentiel décroît, c'est la deuxième couche, la couche diffuse, où se trouvent les ions qui sont repoussés par la charge de la surface et ceux qui sont adsorbés mais ne peuvent pas s'approcher d'avantage du minéral. L'arrangement des couches de solvation disparaît progressivement quand on s'approche de la surface.

La couche compacte est organisée en différentes sous-couches. Deux à trois couches d'eau physisorbées, adjacentes à la première couche d'eau chimisorbée responsable de l'hydroxylation de la surface, sont immobilisées par des couples de liaisons hydrogène avec un ordre analogue à celui qui existe dans la glace et qui persiste à température ambiante (JOLIVET, 1994) (Figure 4.7).

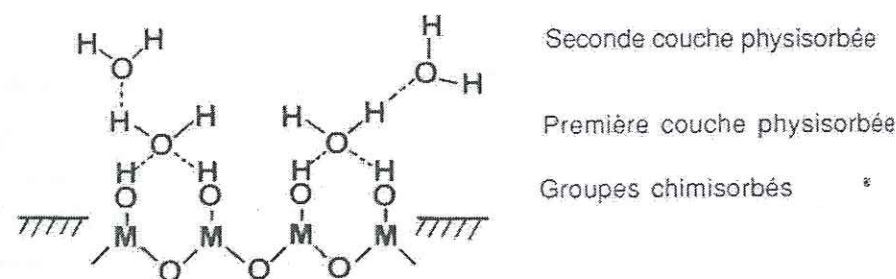


Figure 4.7 : Représentation de la couche compacte de molécules d'eau sur un oxyde (JOLIVET, 1994).

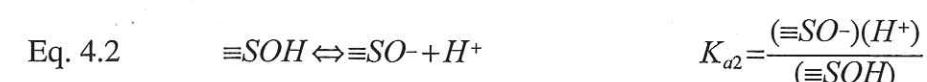
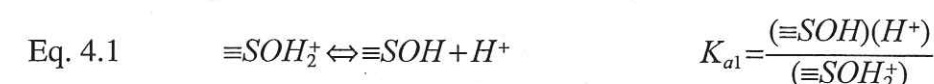
La présence d'un réseau de liaisons hydrogène dans toute la phase liquide, y compris dans la couche de solvation des particules, permet la diffusion des ions  $H^+$  et  $OH^-$  vers la surface (SCHINDLER and STUMM, 1987 ; JOLIVET, 1994). Ils participent ainsi à des réactions chimiques avec les sites hydroxylés, décrits dans la section ci-dessous.

#### 4.4.2.3 Complexation de surface de l'eau : Propriétés acido-basiques

Dans le cas d'un oxyde minéral, la charge de surface résulte de l'ionisation des groupements hydroxyles (SCHINDLER and STUMM, 1987 ; JOLIVET, 1994), ce qui peut s'expliquer de deux façons : d'un point de vue macroscopique, la différence des potentiels

chimiques des constituants dans les deux phases en contact peut être abaissée par l'adsorption suivie de la dissociation de molécules d'eau. Une approche plus structurale indique que la coordinence des ions situés à la surface du solide est inférieure à celle des mêmes ions au cœur du solide : afin de satisfaire leur coordinence, ils vont adsorber et dissocier des molécules d'eau d'hydratation qui les entourent.

D'une façon générale, les groupements de surface, représentés schématiquement par  $\equiv SOH$  (où  $S$  est un cation de la surface), s'ionisent au contact de l'eau. Le gain ou la perte d'un proton s'accompagne d'une modification de la charge électrostatique portée par ce groupe supposé amphotère  $SOH$  selon les réactions :



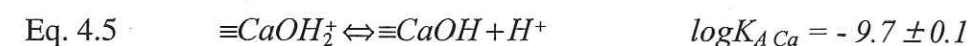
où ( $E_i$ ) représentant l'activité de l'espèce  $E_i$  (avec  $E_i = H^+, \equiv SO^-, \equiv SOH_2^+, \equiv SOH$ ).

Les groupes de surface sont porteurs de charges électrostatiques négatives, positives ou nulles selon l'oxyde et confèrent, respectivement, à la surface un caractère basique, acide ou neutre. Ainsi cette charge de surface dépend du pH (Figure 4.8) et de la force ionique de la solution (l'activité des ions étant une fonction de la force ionique). On définit la densité superficielle de charge nette,  $\sigma_o$ , par :

$$\text{Eq. 4.3} \quad \sigma_o = (F/A)([\equiv SOH_2^+] - [\equiv SO^-])$$

où  $A$  est l'aire totale des particules par unité de volume ( $m^2 L^{-1}$ ),  $F$ , la constante de Faraday ( $96500 C.mol^{-1}$ ) et  $[E_i]$  la concentration de l'espèce  $E_i$ , avec  $E_i = \equiv SO^-, \equiv SOH_2^+$  ( $mol L^{-1}$ ).  $\sigma_o$  est la densité de charge de surface ( $C m^{-2}$ ) mesurable par titrage potentiométrique. Chaque type de sites se comportent différemment selon sa propre structure.

Wu et al. (1991) ont pris en compte, pour décrire la charge de surface de la fluorapatite, deux sites de surface différents,  $\equiv CaOH$  et  $\equiv POH$ . La charge est créée en tenant compte des deux équilibres suivants :



Les constantes d'acidité de ces groupements de surface ont été ajustées aux données de titrations potentiométriques au moyen d'un modèle de complexation de surface à capacité constante.

Pour définir ces modèles de complexation, il est nécessaire de définir une caractéristique de la charge de la surface, le point de charge nulle (PCN), qui correspond à la valeur du pH où la charge de la surface est nulle, c'est à dire où  $\sigma_o = 0$ . Différentes valeurs du PCN ont été publiées pour les apatites et sont répertoriées dans le Tableau 4.1.



Type d'apatite	PCN	Mode de détermination	Electrolyte	Phase gazeuse
Fluorapatite naturelle * <sup>1</sup>	8.2	Titrages potentiométriques	NaCl	Argon
	8.15	Calcul		Sans CO <sub>2</sub>
	7.13	Titrages potentiométriques	NaCl	Air
	7.12	Calcul		Atmosphère naturelle
Hydroxylapatite Synthétique* <sup>2</sup>	6.85	Equilibre de la dissolution	KNO <sub>3</sub>	?
Hydroxylapatite synthétique * <sup>3</sup>	8.5	Titrages potentiométriques	KCl	Azote
Fluorapatite * <sup>3</sup>	7.6	Titrages potentiométriques	NaCl	Azote
	6.8	Titrages potentiométriques	KCl	Azote
Hydroxylapatite * <sup>4</sup>	8.7	Calcul en prenant compte les espèces dissoutes	absence	Sans CO <sub>2</sub>

Tableau 4.1 : Valeurs de PCN publiées sur les apatites, \*<sup>1</sup> (WU et al., 1991), \*<sup>2</sup> (XU et al., 1994), \*<sup>3</sup> (BELL et al., 1973), \*<sup>4</sup> (SHANDER and FUERSTENEAU, 1979)

Dans ces études, il est important de savoir si le CO<sub>2</sub> est présent ou non dans le système. En effet les carbonates modifient la charge de surface pour deux raisons : (1) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est connu pour remplacer PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et (2) l'absorption du CO<sub>2</sub> par des solutions alcalines peut modifier le pH. BELL et al. (1973) expliquent aussi la différence entre valeurs PCN déterminées soit en solution de KCl, soit en solution de NaCl, comme étant due à un échange cationique entre Na<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> et le Ca<sup>2+</sup> structural de l'apatite. En effet les rayons du Na<sup>+</sup> et de Ca<sup>2+</sup> sont 102 pm et 100 pm, ce qui rend alors la substitution cationique possible.

La Figure 4.8 montre la spéciation de surface de la fluorapatite qui se modifie en fonction du pH. Aux environs du PCN, les sites de surface sont principalement sous forme de  $\equiv PO^-$  et  $\equiv CaOH_2^+$ . Pour les pH plus acides,  $\equiv POH$  devient majoritaire et pour les pH plus élevés que le PCN, la forme  $\equiv CaOH$  devient majoritaire.

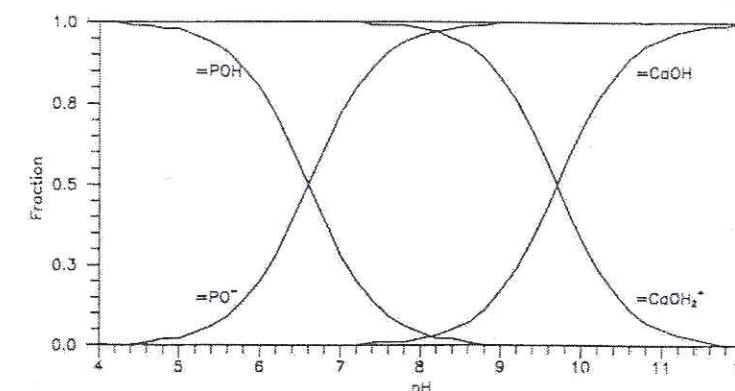


Figure 4.8 : Spéciation de la surface de la fluorapatite en fonction du pH (WU et al., 1991).

#### 4.4.3 PROPRIETES DE RETENTION : LES MECANISMES DE SORPTION D'IONS

Tout au long de ce travail, nous emploierons indifféremment les termes de *sorption* et de *rétenion*. Ils désignent l'ensemble des mécanismes de fixation d'un cation par une phase solide. Ces processus incluent quatre mécanismes :

- Accumulation d'un élément à la surface d'un solide par mise en commun d'électrons (chimisorption ou adsorption) ou bien par des interactions électrostatiques ou de type Van der Waals (physisorption) (Figure 4.9).
- Echange cationique entre un ion en solution et un atome sur la surface du solide.
- Absorption ou diffusion dans le solide (Figure 4.9)
- Précipitation ou coprécipitation.

Dans les prochains paragraphes, nous allons passer en revue ces différents mécanismes.

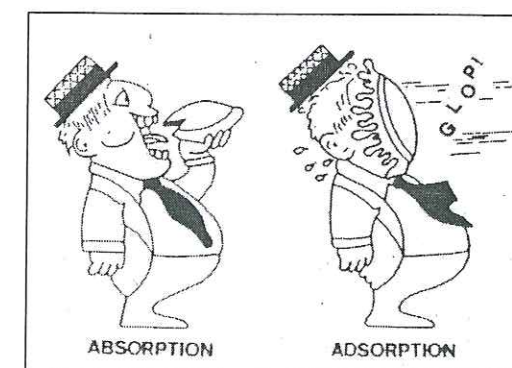


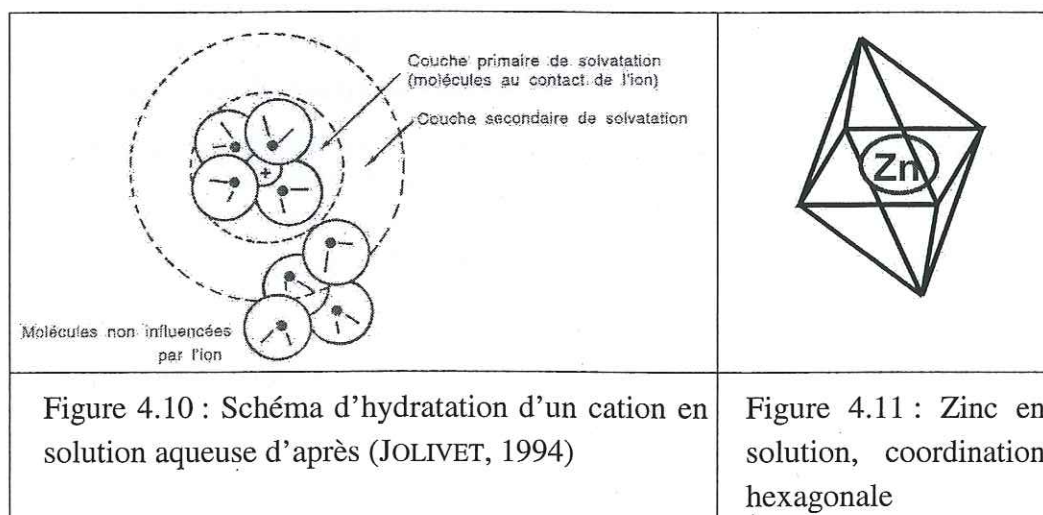
Figure 4.9 : Différence entre adsorption et absorption (LAGUÈS, 1990)



#### 4.4.3.1 Les cations en solution

Loin de la surface d'une particule et avant toute réaction avec celle-ci, c'est à dire en solution, le cation a ses propres caractéristiques. Comme la surface d'un minéral, la présence d'un cation dans une solution aqueuse modifie l'organisation locale tétraédrique des molécules d'eau due aux interactions dipolaires. Les ions développent avec l'eau des interactions suffisamment fortes pour rompre localement les liaisons d'hydrogènes de la structure de l'eau primitive. On peut définir l'hydratation d'un ion par le nombre de molécules d'eau qu'il entraîne dans son mouvement à travers la solution, tandis que sa coordinence correspond au nombre des molécules d'eau (ou autres molécules) en contact avec lui.

La seconde sphère de solvation des cations est plus difficile à caractériser à cause de la grande vitesse d'échange des molécules d'eau au sein de la solution. Par contre la coordination des cations est déduite par des techniques de spectroscopie (EXAFS, XANES, RMN ; Infrarouge, Raman ...), de diffraction et de diffusion (rayon X, neutron) (BURGESS, 1988). En particulier, la coordination du zinc en solution, la plus courante, est celle de 6 (OHTAKI and RADNAI, 1993) (Figure 4.11). La distance typique du Zn-OH<sub>2</sub> est environ de 209-210 pm. Mais l'ion zinc a une géométrie de coordination variable : elle peut être de 4, 5 ou 6 ([Zn(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [ZnCl(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, [ZnCl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], [ZnCl<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (RICHEUS, 1997), ces différentes configurations ne sont pas encore expliquées.



#### 4.4.3.2 Adsorption : surface d'oxyde

On a vu que la surface des particules d'oxyde en suspension aqueuse présente des groupes hydroxylés, porteur de charges positives ou négatives qui modifient localement les propriétés de l'eau dans la couche de solvation. Ces caractéristiques dépendent directement

de l'acidité de la solution, elles sont à l'origine de l'interaction entre la surface et les cations en solution (JOLIVET, 1994). En effet, le pH de la suspension fixe à la fois le taux d'hydrolyse du cation en solution et la charge à la surface de l'oxyde. Il convient cependant de distinguer plusieurs types d'interaction selon la nature de la liaison établie entre l'ion adsorbé et la surface.

##### 4.4.3.2.1 Interaction électrostatique, complexes à sphère externe

Les ions sont attirés vers la surface par des forces non spécifiques : contraintes électrostatiques, solvation préférentielle dans la couche fortement structurée de la surface. Ces ions contraints à résider dans la couche de solvation de la surface où leur mobilité est restreinte, sont dits physisorbés. Dans ce type d'interaction, il n'y a pas de modification de la sphère de coordination des cations adsorbés. En termes de chimie de coordination, ces cations forment avec la surface des paires d'ions ou des complexes à sphère externe en mettant probablement en jeu des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxylés de la surface et des molécules d'eau de coordination du cation (Figure 4.12).

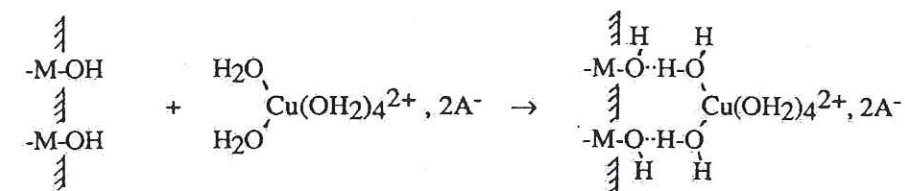


Figure 4.12 : Un cation de cuivre s'adsorbant sur une surface en formant un complexe à sphère externe, mis en évidence par mesure spectroscopique (Résonance Paramagnétique Electronique) d'après JOLIVET (1994).

##### 4.4.3.2.2 Chimisorption, complexes à sphère interne

Les cations aisément hydrolysables et les éléments de transition ont une très grande affinité pour les surfaces d'oxydes et l'adsorption peut s'effectuer contre les forces électrostatiques, à des pH inférieurs au PCN de l'oxyde. Si les cations ne sont pas préalablement hydrolysés, il peut y avoir pénétration de la sphère de coordination des cations entraînant leur chimisorption sous forme de complexes à sphère interne :

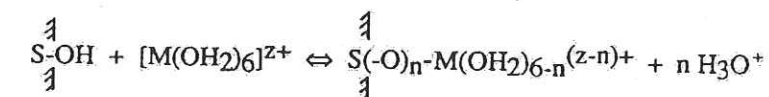


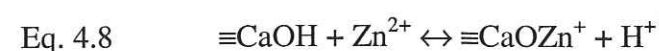
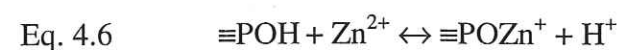
Figure 4.13 : Un cation de zinc s'adsorbant sur une surface en formant un complexe à sphère interne (JOLIVET, 1994).



#### 4.4.3.2.3 Fixation des ions sur les sites oxydes de l'apatite

Sur différents minéraux de phosphate et calcium, des groupes fonctionnels de surface ont été observés à l'aide de méthodes d'analyse de surface, telles la spectroscopie d'adsorption des rayons X ou XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). DROT et al. (1998) et DROT et al. (1999) ont observé les sites de phosphate sur du diphosphate de zirconium dont l'ion uranyl s'adsorbe. Et d'autre part des sites de calcium hydratés ont été remarqués sur la calcite (FENTER et al., 2000b; STIPP and HOCELLA, 1991).

Du point de vue macroscopique, la sorption qui est dépendante du pH est interprétée en termes de complexation de surface. Cette influence du pH a été observée pour la sorption du zinc du nickel et du cadmium sur l'apatite dans différentes études (CHEN et al., 1997; JEANJEAN et al., 1996; XU et al., 1994; PERRONE et al., 2001). XU et al. (1994) ont établi que la rétention du zinc et du cadmium est régie selon les réactions suivantes :



#### 4.4.3.3 Echange d'ions entre solution et apatite

L'échange cationique implique un remplacement d'un ion à la surface d'un solide par un autre ion provenant de la solution.

L'observation des apatites naturelles (présentes dans les ossements : LEGEROS and LEGEROS (1984) ou dans les roches : SHA and CHAPPELL (1999)) ont montré que les ions des apatites peuvent s'échanger avec d'autres provenant du milieu environnant.

##### 4.4.3.3.1 Echanges sur les sites cationiques

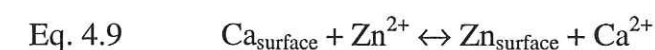
Deux conditions favorisent l'échange de l'atome calcium par un ion :

- Les rayons des deux ions inter-changés doivent être voisins (< 15 %) (REICHERT and BINNER, 1996)
- La valeur de l'électronégativité (aptitude des atomes à fixer des électrons) de l'ion en solution doit être plus importante que celle présente de l'ion calcium, pour permettre un remplacement plus facile entre les ions phosphate et hydroxyle (SUZUKI et al., 1982)

Ces substitutions contribuent à la rétention par l'apatite de nombreux cations, principalement divalents :  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  (SUZUKI et

al., 1981; SUZUKI et al., 1982). Elles se manifestent principalement par une augmentation de la concentration de calcium en solution (Eq. 4.9).

La sorption du cadmium est le sujet de nombreuses études. JEANJEAN et al. (1994) et SERY et al. (1996) ont montré, après réaction, par diffraction de rayons X et spectroscopie EXAFS que l'ion cadmium est situé avec une légère préférence sur les sites de  $\text{Ca}_{\text{II}}$  (Figure 4.3).



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Zn}_{\text{surface}}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}_{\text{surface}}][\text{Zn}^{2+}]}$$

MISRA and BOWEN (1981) ont observé que l'échange calcium-zinc avait lieu en quelques minutes et qu'il fallait une concentration en zinc totale supérieure à 5 % de la concentration totale en sites ( $\text{Ca}_{\text{surface}} + \text{Zn}_{\text{surface}}$ ) pour observer cet échange. Différentes études ont modélisé les résultats expérimentaux d'échange cationique par un isotherme de Langmuir (voir le paragraphe 5.2.6.1). Ce modèle simplifie l'Eq. 4.9 en supposant que la concentration du calcium dissout est stable. La valeur de la constante de réaction,  $K_{\text{ex}}$ , est dépendante de la concentration maximum de sorption choisie ou observée. Ce maximum de sorption peut être aussi estimé sur la base de la valeur cristallographie du nombre de calcium à la surface (Tableau 4.2).

Type	Valeur totale des sites (sites $\text{nm}^{-2}$ )	Expérience hydroxylapatite-zinc (Force ionique, rapport liquide-solide)
Isotherme de Langmuir	4.5 *	Réacteur en batch ( $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , $300 \text{ mL g}^{-1}$ )
Isotherme de Langmuir	4.4 **	Réacteur en batch ( $I$ inconnue M, $10 \text{ mL.g}^{-1}$ )
Cristallographie	11.8 ***	

Tableau 4.2 : Concentration de sites totaux dans la littérature : \* (XU et al., 1994) et \*\* (MISRA and BOWEN, 1981) et \*\*\* : valeur de l'hydroxylapatite calculée suivant WU et al. (1991).

##### 4.4.3.3.2 Echange sur les sites Y

A température ambiante les apatites calciques sont capables d'échanger les ions  $\text{OH}^-$  par des ions  $\text{F}^-$ . Par contre il est nécessaire d'atteindre une température de  $250^\circ\text{C}$  pour que l'échange avec des ions  $\text{Cl}^-$  puisse avoir lieu. Donc la température favorise également les réactions d'échange. La proportion des ions échangés dans les canaux (Figure 4.2) dépend de la composition de l'apatite, en effet la mobilité des ions dans les canaux dépend de la taille des canaux et du champ électrique régnant dans ces canaux. Une apatite composée de sodium



atténue le champ électrique régnant dans les canaux et accroît ainsi la mobilité des anions (SAMEC and MONTEL, 1966a; SAMEC and MONTEL, 1966b).

#### 4.4.3.3 Echanges sur les sites phosphate :

Des échanges entre des ions selenite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) et phosphate ont été observés et démontrés par différentes méthodes de spectroscopie et de diffraction par MONTEIL-RIVERA et al. (2000).

#### 4.4.3.4 Absorption-diffusion

Les substitutions par échange ionique que nous venons de décrire constituent dans certains cas le point de départ d'un processus d'immobilisation plus long et non réversible. TOULHOAT et al. (1996) ont observé, en mesurant la distribution de cadmium dans le cristal de l'apatite à l'aide d'analyses spectroscopiques PIXE (Proton-Induced X-ray Emission) et RBS (Rutherford Backscattering), qu'une partie du cadmium retenu peut diffuser dans les canaux. Il semble aussi que les ions de sélénite, diffusent dans l'apatite proche de la surface sur une couche de quelques nanomètres (MONTEIL-RIVERA et al., 2000).

Dans différents cas, pour les terres rares et le strontium, l'augmentation de la température favorise la diffusion (PANDEY et al., 1990).

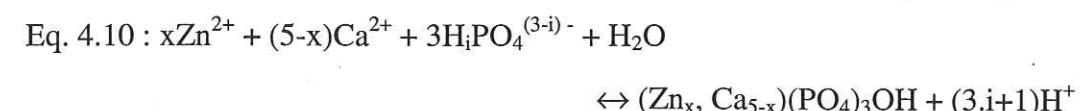
Les apatites sédimentaires et les ossements archéologiques sont constitués de cristallites très fins (quelques microns) et présentent une porosité très importante. Ils se caractérisent donc par des surfaces spécifiques très grandes, ce qui augmente la probabilité de diffusion (PÉRRONE, 1999). Ceci explique que les ossements archéologiques sont bien plus riches en toutes sortes d'éléments chimiques Al, Fe, F, Zn, Si, Mn, Cu, Sr... et à des concentrations plus importantes que les ossements modernes (QUATTROPANI et al., 1999; REICHE et al., 1999).

#### 4.4.3.5 Précipitation-coprécipitation

De nombreuses études ont montré que les ions libérés par la dissolution de l'apatite contribuent à l'immobilisation de radionucléides ou de métaux sous forme de composés peu solubles. Différentes études ont ainsi mis en évidence par diffraction de rayons X une précipitation du zinc phosphate en hopeite  $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  ou l'analogue de la libethenite avec du zinc  $[\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4]$  (FUIERER et al., 1994; MISRA and BOWEN, 1981). CHEN et al. (1997) ont montré, pour des expériences hydroxylapatite zinc-cadmium, que lorsque le système est en conditions alcalines, le zinc et le cadmium précipitent sous forme d'otavite  $[\text{CdCO}_3]$ , d'hydroxyde de cadmium  $[\text{Cd}(\text{OH})_2]$  et de zincite  $[\text{ZnO}]$ , alors que l'hopeite ne précipite qu'en conditions acides. De même, pour l'uranium et le plomb il se forme une phase

secondaire avec l'uranium, l'autanite  $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$  (AREY et al., 1999) et avec le plomb une forme apatitique bien moins soluble que l'hydroxylapatite : hydroxypyromorphite  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  (MA et al., 1995; XU and SCHWARTZ, 1994).

Au cours d'expérience en batch avec de l'hydroxylapatite, XU et al. (1994) ont observé une diminution de la concentration de calcium pendant la sorption du zinc et du cadmium. Ils l'expliquent par une possibilité de coprécipitation suivant l'équation générale :



Pour qu'une solution supersaturée puisse former un solide, il faut vaincre les barrières de nucléation, et ceci se réalise souvent à la surface d'une phase moins stable (les règles Ostwalds que l'on décrira dans le paragraphe 4.4.4.1, (STUMM and MORGAN, 1996)). Différentes études de spectroscopie ont montré que la surface de l'hydroxylapatite est le lieu de la formation de l'hydroxypyromorphite (LOWER et al., 1998; MANECKI et al., 2000) qui permet donc de catalyser cette nucléation (VALSAMI-JONES et al., 1998).

### 4.4.4 LES PROCESSUS DE DISSOLUTION-PRECIPITATION-RECRISTALLISATION.

#### 4.4.4.1 La formation et l'évolution d'un minéral dans le temps

La croissance cristalline dépend en général de trois étapes (SIGG et al., 2000) :

- Le transport des ions ou de molécules à la surface où va se réaliser la nucléation.
- Les réactions de surface (adsorption, déshydratation, nucléation en surface, échanges d'ions ...)
- Le transport des produits de la réaction, tels que les protons.

Ainsi la vitesse de croissance du cristal peut elle être contrôlée par la cinétique soit du transport soit de réaction de surface. Si la croissance est contrôlée par le transport, il existe un équilibre de saturation à la surface du cristal. La croissance cristalline est alors déterminée par la vitesse de transport des ions ou des molécules de la surface du cristal vers la solution (ou l'inverse). En fait, les vitesses de croissance ou de dissolution de nombreux minéraux présents dans les eaux naturelles sont contrôlées par la cinétique des réactions de surface, ce qui est le cas de l'hydroxylapatite (CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN, 1984; VAN CAPPELLEN, 1991). La formation d'un cristal est initiée par de microscopiques clusters ou noyaux de cette nouvelle phase. Ces noyaux peuvent se former dans le volume de la solution (nucléation



homogène) ou à la surface de particules (nucléation hétérogène). Il est nécessaire que la solution atteigne une sursaturation critique pour que la croissance des nuclei l'emporte sur leur dissolution et que le noyau continue à croître et forme un cristal macroscopique. La saturation est quantifiée par l'équilibre de solubilité :

$$\text{Eq. 4.11 : } S = \left[ \frac{IAP}{K} \right]^{1/\eta}$$

avec IAP : le produit d'activité ionique (c'est à dire le produit d'activité  $(\text{Ca})^5(\text{PO}_4)^3(\text{OH})$ ), K correspondant à la constante d'équilibre de la solubilité et  $\eta$  au nombre d'ions par formule du minéral, c'est à dire neuf dans le cas de l'apatite.

La taille du cristal peut augmenter par coagulation ou par "ripening" d'Oswald. La règle d'étapes d'Oswald postule que la phase la moins stable et la plus soluble précipite pour être remplacée par une série de phases de plus en plus stables thermodynamiquement. Ceci est dû à l'importance de la tension de l'interface entre un solide stable et la solution où il est difficile de nucléer directement la nouvelle phase (STEEFEL and VAN CAPPELLEN, 1990). Dans de nombreux cas, les minéraux contournent la nucléation directe en utilisant pour leur croissance, un minéral plus soluble, comme précurseur métastable.

Dans le système  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , à un pH supérieur à 4.8, l'hydroxylapatite est le moins soluble des phosphates calciques, comme le montre le calcul des isothermes de solubilité (Figure 4.14 ; THIRIOUX, 1990).

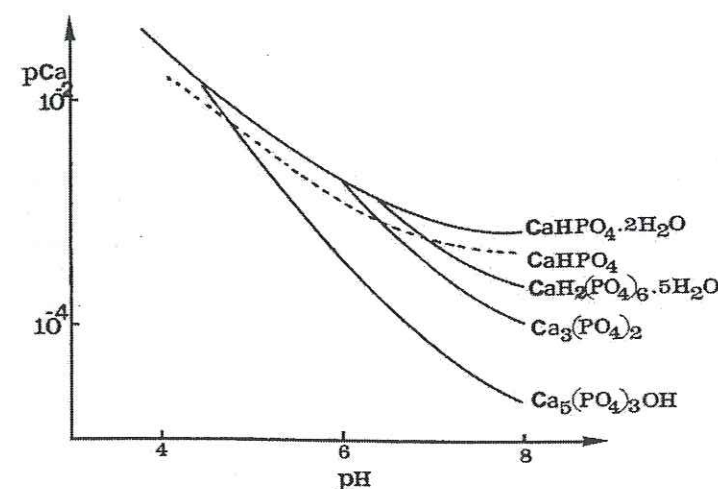


Figure 4.14 : Isothermes de solubilité à 25°C de phosphates calciques dans le système  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , avec une constante de solubilité pour l'hydroxylapatite de  $4.7 \cdot 10^{-59}$  d'après (THIRIOUX, 1990)

L'hydroxylapatite est formée en milieu biologique lors de la constitution des os, soit directement par précipitation, soit indirectement par l'intermédiaire d'un précurseur, des effets biologiques pouvant influencer dans ces mécanismes, comme la concentration de phosphates qui est régulée par l'intermédiaire d'enzymes (POSNER et al., 1984). Dans l'hypothèse d'une formation indirecte, différents précurseurs sont proposés : ACP (calcium

phosphate amorphe, composition variable), DCPD (dicalcium phosphate dihydraté, brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), OCP (octacalcium phosphate,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou TCP (tricalcium phosphate,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (LEGEROS and LEGEROS, 1984).

#### 4.4.4.2 Solubilité

##### 4.4.4.2.1 Les mécanismes de dissolution

FOX et al. (1978) proposent un modèle physique pour décrire la dissolution de l'apatite. Il est basé sur deux sites distincts de dissolution. Un des sites est associé à la dissolution le long de l'axe c (Figure 4.2), c'est le site le plus important quand la solution a un faible degré de sous saturation. Et l'autre site est situé sur l'ensemble du plan basal, le plan cristallographique (001) (Figure 4.3). Des analyses en microscopie électronique de transmission ont confirmé ce modèle (GRIFFITH et al., 1978). Dans une solution partiellement saturée, des trous se forment le long de l'axe, par contre dans une solution complètement sous saturée il n'apparaît pas de tels trous. Par contre, ce résultat est démenti par CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN (1979), qui ont démontré que la dissolution sur deux sites est un artefact mathématique.

Dans une analyse quantitative de la cinétique de la dissolution de l'HAP, THOMANN et al. (1989) suggèrent la formation d'une couche peu épaisse, due à des ions adsorbés sur la surface (tel des ions  $\text{Ca}^{2+} \text{PO}_4^{3-}$ ) réduisant ainsi le procédé de transport diffusif et provoquant une couche riche en calcium. Au contraire CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN (1984) proposent que la dissolution ne soit pas limitée par des effets de transport mais plutôt par des cinétiques de réactions de surface. En effet, initialement, la dissolution peut être initiée par la formation de complexes entre des molécules d'eau (les ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ ) et de groupes de surface de calcium ou de phosphates (paragraphe 4.4.2.3) (CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN, 1982; STUMM and MORGAN, 1996). La coordination de surface avec ces ions polarise, affaiblit et tend à casser les liaisons d'oxygène dans le réseau cristallin sous la surface. Le taux de dissolution dépend alors fortement du pH en solution.

##### 4.4.4.2.2 La congruence ?

Si tous les produits de la réaction de dissolution sont solubles alors la réaction est appelée congruente (LANGMUIR, 1997). En pratique, lorsque le rapport des concentrations totales en solution est égal au rapport molaire des mêmes ions présents dans le solide, nous considérons que la dissolution est congruente.

De nombreuses études ont été menées, pour savoir si la dissolution de l'hydroxylapatite est congruente ou non. D'après, AVNIMELECH et al. (1972), MORENO et al. (1968) et PERRONE (1999) la congruence de la dissolution de l'apatite est observée, c'est à dire que le rapport Ca/P de la solution saturée est égal à 1.67. Au contraire différents auteurs,



CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN (1979), ROOTARE et al. (1962) et SMITH et al. (1974) ont trouvé une dissolution noncongruente. SMITH et al. (1974) ont observé un rapport Ca/P plus important que 1.67 alors que ROOTARE et al. (1962) ont obtenu le contraire.

Afin d'expliquer la noncongruence de la dissolution (ROOTARE et al., 1962; SMITH et al., 1974) ont évoqué la possibilité que la dissolution soit contrôlée à la surface par la formation d'un complexe dérivant de l'hydrolyse des phosphates  $[\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2]$  ou  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La non stœchiométrie du rapport Ca/P peut aussi être due aux impuretés initialement présentes dans le cristal (POSNER et al., 1984; THOMANN et al., 1990; TISELIUS et al., 1956; XU and SCHWARTZ, 1994). TISELIUS et al. (1956) suggèrent que dans la méthode commune de synthèse de l'hydroxylapatite (celle qui a été pratiquée pour fabriquer l'hydroxylapatite que l'on a utilisée dans nos expériences), il y a une transformation incomplète de brushite  $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  en hydroxylapatite et que des ions sodium sont introduits dans le réseau. Cette présence a été confirmée par (JEANJEAN et al., 1994).

#### 4.4.4.3 Effet de la cristallinité

La cristallinité est liée au rapport surface/volume de la particule et donc à la taille des particules. Elle dépend des conditions de formation et de la vitesse de formation du solide (voir 4.4.4.1). Les apatites formées à basse température et à basse pression sont moins bien cristallisées que les apatites d'origine hydrothermale ou magmatique (PERRONE, 1999).

Une apatite bien cristallisée est moins soluble que celle constituée de petites cristallites quasi-amorphes. Cette relation est quantifiée par l'équation suivante qui s'applique à la solubilité des hydroxydes :

$$\text{Eq. 4.12 : } \log K_{so}(D) = \log K_{so}(D = \infty) + \frac{0.2895 M \alpha \gamma}{RT \rho} D^{-1}$$

où D est la taille moyenne de la particule,  $K_{so}(D = \infty)$ : La constante thermodynamique de solubilité à l'équilibre,  $\alpha$ : le coefficient de forme,  $\rho$ : la densité,  $\gamma$ : l'énergie d'interface, R: la constante de gaz et T la température (SCHINDLER et al., 1965).

#### 4.4.4.4 Effet des impuretés dans ou sur le cristal

Comme nous l'avons observé dans les paragraphes précédents, les impuretés peuvent être nombreuses et diverses, suivant l'origine de l'apatite et son environnement chimique.

CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN (1981) ont observé que des groupes organiques contenus dans des protéines de salive inhibent la dissolution de l'hydroxylapatite. Ils ont modélisé ce phénomène à l'aide d'un modèle polynucléaire, réaction d'un simple modèle d'adsorption de type Langmuir. Ainsi ils ont montré que les ions adsorbés peuvent inhiber la dissolution en bloquant les sites réactifs.

Autre exemple d'inhibition à la surface, le plomb peut former, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.4.3.5, un solide à la surface et ainsi bloquer la dissolution de l'apatite (XU and SCHWARTZ, 1994).

Les ions qui sont introduits dans le réseau cristallin par échange cationique, par diffusion ou pendant la formation de l'apatite, impliquent des modifications de paramètres cristallins suivant leur taille ionique, ce qui engendre des changements de propriété comme la solubilité. Par exemple la présence du fluor conduit à une stabilité thermodynamique et celle des carbonates contribue au contraire à une instabilité au point de vue de la dissolution dans un milieu acide (LEGEROS and LEGEROS, 1984).

MAYER and FEATHERSTONE (2000) ont étudié la dissolution de l'hydroxylapatite carbonatée contenant du zinc ou non. Ils ont observé que la dissolution est plus faible pour des apatites contenant du zinc. Car l'insertion du zinc dans le réseau cristallin, substitué au calcium, engendre une diminution des paramètres du réseau.

#### 4.4.4.5 Les paramètres influençant sur la solubilité

Compte tenu des diverses remarques précédentes, la dissolution des apatites dépend de nombreux facteurs (PERRONE, 1999) :

- La composition chimique du milieu :

Le pH : l'hydroxylapatite est peu soluble en milieu alcalin et sa solubilité augmente fortement quand le pH décroît en dessous de 6 (PATE et al., 1989)

La force ionique : en augmentant la force ionique, avec par exemple des ions "spectateurs" la solubilité diminue (ROOTARE et al., 1962).

La concentration initiale des ions de calcium et de phosphate dans le cas des eaux naturelles.

La concentration des ions pouvant réagir avec l'apatite.

- La composition, la cristallinité, la taille et l'état de surface du solide
- Les conditions expérimentales et naturelles (autres que chimiques)

La température : à température plus élevée la dissolution est favorisée.

Le temps de contact solide/solution.

Le rapport solide/liquide (pour les expériences) (ROOTARE et al., 1962).

Le conditionnement initial de l'apatite : Si l'apatite est introduite sèche dans un réacteur rempli d'une solution d'électrolyte, il y a une libération rapide de phosphate, de proton et de calcium initialement adsorbés sur la surface, par contre ce n'est pas le cas pour l'introduction d'une apatite en suspension (THOMANN et al., 1990).



## MATÉRIELS ET MÉTHODES



## **5 MATERIELS ET METHODES**

### **5.1 METHODE DE SIMULATION**

#### **5.1.1 INTRODUCTION A LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE**

Le principe général des techniques de chimie calculatoire est de déterminer l'énergie et le chemin de l'ensemble des atomes d'une molécule (ou d'un ensemble de molécules) en fonction de la position des atomes et de leur vitesse. A partir de cette énergie, on peut optimiser la géométrie du système étudié, c'est à dire trouver un jeu de positions atomiques tel que l'énergie du système soit un minimum (position stable). Cette minimisation (mécanique moléculaire) ne permet en pratique que de trouver un minimum local, qui correspond à une structure proche de la structure de départ.

La dynamique moléculaire permet de parcourir différents minima d'énergie possibles (l'espace des phases) et donc différentes positions que peuvent prendre les atomes au cours du temps. Ainsi, à l'échelle locale, nous pouvons visualiser le comportement énergétique d'un cation et les modifications de ses coordonnées à l'approche d'une surface minérale, ici l'hydroxylapatite. Nous pouvons observer, au cours du temps, les molécules d'eau d'hydratation autour du cation et leur nombre, c'est à dire leur nombre de coordination pour les complexes de sphère interne et externe, ainsi que les molécules d'eau présentes à la surface du minéral. Nous pourrions donc prédire d'éventuelles réactions, et trouver les positions atomiques où ces réactions seront les plus probables. Mais en aucun cas, avec la dynamique moléculaire nous ne pourrions simuler une réaction chimique. Il faudrait alors faire appel à la mécanique quantique.

#### **5.1.2 CONSTRUCTION DU SYSTEME EAU-CATIONS-HYDROXYLAPATITE**

La structure de l'hydroxylapatite a été construite à partir des données cristallographiques données dans le Tableau 5.1 (SUDARSANA and YOUNG, 1969). Le système comporte 36 cellules unitaires (Figure 5.1).



Dimensions de la cellule	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	(Å)	(Å)	(Å)	(degré)	(degré)	(degré)
	9.424	9.424	6.879	90	90	120
Groupe de symétrie	<i>P 6<sub>3</sub>/m</i>					
Atomes	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>			
<i>O</i>	0.3284	0.4848	¼			
<i>O</i>	0.5873	0.4651	¼			
<i>O</i>	0.3437	0.2579	0.0702			
<i>P</i>	0.3987	0.3685	¼			
<i>Ca<sub>I</sub></i>	1/3	2/3	0.0015			
<i>Ca<sub>II</sub></i>	0.2468	0.9934	¼			
<i>OH</i>	0	0	0.1950			

Tableau 5.1 : Paramètres cristallographiques de l'hydroxylapatite avec le site d'OH qui a une probabilité d'occupation d'un demi (SUDARSANA and YOUNG, 1969).

A l'aide du programme XPLOR, nous avons modélisé un parallélépipède de molécules d'eau en forme de losange (dimensions 55 x 55 Å) et d'épaisseur 25 Å. Nous avons choisi cette forme, car elle correspond à celle de la maille de l'apatite dans le plan cristallographique (001).

L'hydroxylapatite comporte dans sa structure des canaux (voir 4.3). Nous avons placé le volume d'eau à 2.5 Å du plan comportant les calcium I extérieurs (nous avons choisi ce plan comme origine de la cote), perpendiculairement aux canaux (Figure 5.2).

La position des atomes de l'hydroxylapatite est fixe sauf pour les hydroxydes localisés à l'interface avec l'eau, laissés libres d'avoir de petits mouvements harmoniques (ce phénomène est développé dans le paragraphe 5.1.3.3.2). Les hydroxydes sont choisis mobiles car dans l'apatite ce sont les atomes qui se déplacent le plus (voir 4.3) et qui peuvent donc par exemple s'échanger avec le fluor dans un système naturel. L'énergie du système eau-apatite est ensuite minimisée et dynamisée, pour que les molécules d'eau soient énergiquement bien placées vis à vis de l'hydroxylapatite, à une température choisie de 300° K. Ainsi les propriétés physiques de l'eau (densité, distance inter-molécules et la structure tétraédrique) sont respectées.

Quand le système est stable, quatre molécules d'eau proches de quatre OH de l'hydroxylapatite sont identifiées. Ces OH sont choisis pour leur position, ils sont à égale distance entre eux et aussi avec le bord de la structure. Ces molécules d'eau sont remplacées par un cation ( $Zn^{2+}$ ) (Figure 5.3). Deux autres cations zinc sont insérés au milieu du volume d'eau, ils peuvent être comparés aux données de la littérature concernant l'hydratation des cations et servent de référence aux cations qui explorent la surface de l'apatite. Le système est à nouveau équilibré.

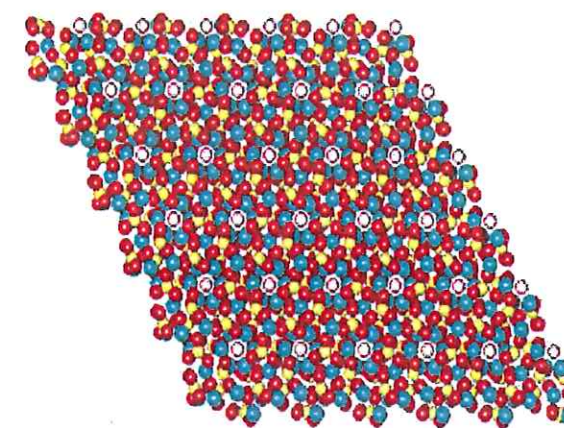


Figure 5.1 : L'hydroxylapatite est construite avec 36 cellules unitaires. En rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes de calcium, en jaune les atomes de phosphore et blanc les hydroxydes.

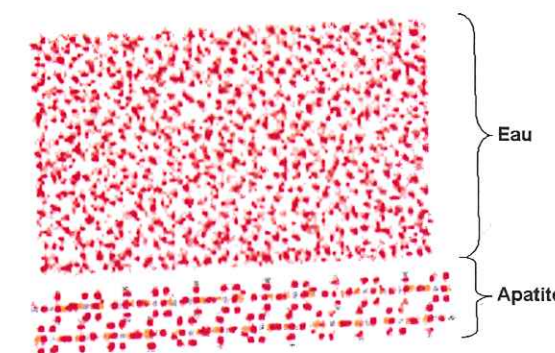


Figure 5.2 : L'eau est disposée à 2.5 Å du plan des  $Ca_I$  de l'apatite, sur la face (001), c'est à dire la surface représentée dans la Figure 5.1.

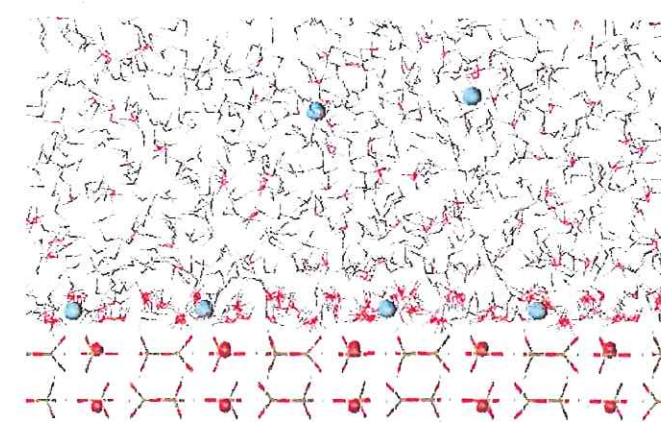


Figure 5.3 : Quand le système est stable, des molécules d'eau sont échangées avec des cations. Les cations sont placés à différentes distances de la surface de l'apatite.



Puis en soumettant le système à une phase de dynamique moléculaire, nous observons les différentes positions que prennent les molécules au cours du temps. Ces conformations (ces différentes positions) sont dues aux forces qui inter-agissent entre atomes et à la vitesse de déplacement de ces atomes.

### 5.1.3 LES ATOMES ET LEURS FORCES INTER-AGISSANTES ENTRE EUX : LA MECANIQUE MOLECULAIRE.

La mécanique moléculaire consiste à considérer l'ensemble des atomes comme un réseau de masses ponctuelles chargées, reliées par des ressorts et interagissant via des potentiels empiriques (CROUZY, 2001).

Cette fonction empirique d'énergie potentielle, composée de différents termes représentant des interactions intra- et intermoléculaires physiquement plausibles. Ces termes doivent être paramétrés de manière à ce qu'ils permettent de retrouver les interactions calculées par chimie quantique ou déterminées à partir de résultats expérimentaux.

Nous avons utilisé dans nos travaux le programme XPLOR (BRÜNGER, 1987), qui a été développé pour l'analyse de résultats obtenus par RMN et par diffraction de rayons X. Il a été construit sur les bases du programme CHARMM (BROOKS et al., 1983). Nous avons choisi XPLOR pour sa programmation très bien structurée. L'énergie potentielle utilisée dans XPLOR est composée de deux groupes d'énergie.

$$\text{Eq. 5.1} \quad E_{\text{tot}} = E_{\text{empirique}} + E_{\text{effective}}$$

L'énergie effective est constituée de contraintes supplémentaires par rapport à l'énergie du champ de force, par exemple, pour représenter des périodicités ou donner aux atomes un degré de liberté dans l'espace (voir 5.1.3.3). L'énergie empirique est détaillée ci-dessous.

#### 5.1.3.1 L'énergie empirique

L'énergie empirique est constituée (i) de termes dits liés ( $E_{\text{liaison}}$ ,  $E_{\text{angle de valence}}$ ,  $E_{\text{Urey-Bradley}}$ ,  $E_{\text{angle dièdres}}$  et  $E_{\text{impropre}}$ ), dus à des atomes liés entre eux par des liaisons covalentes et (ii) de deux autres termes,  $E_{\text{Van der Waals}}$  et  $E_{\text{électrostatique}}$ , qui expriment les interactions entre atomes non liés de manière covalente.

$$\text{Eq. 5.2} \quad E_{\text{liaison}} = \sum_{\text{liaisons}} k_b (r - r_0)^2$$

$$\text{Eq. 5.3} \quad E_{\text{angle de valence}} = \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

Les deux premiers termes de l'énergie empirique ( $E_{\text{liaison}}$  et  $E_{\text{angle de valence}}$ ) sont des termes de déformation des longueurs  $r$  et des angles de liaison  $\theta$  (Figure 5.4). Et  $r_0$  et  $\theta_0$  sont

les valeurs de  $r$  et  $\theta$  à l'équilibre,  $k_r$  et  $k_\theta$  sont les constantes respectives de force associées. Ces expressions traduisent, par un potentiel harmonique, les déformations des grandeurs géométriques. Cette approximation harmonique est valable pour des températures basses, où les déplacements atomiques sont faibles. Mais à température élevée des effets non harmoniques apparaissent. La fonction de XPLOR tient compte de ces effets par l'intermédiaire de l'énergie suivante, le terme d'Urey-Bradley de couplage vibrationnel :

$$\text{Eq. 5.4} \quad E_{\text{Urey Bradley}} = \sum_{\text{angles}} k_{ub} (r_{13} - r_{ub})^2$$

Ce terme permet de reproduire le couplage vibrationnel entre atomes séparés par deux liaisons covalentes. Le terme d'Urey-Bradley est déterminé par  $r_{13}$ , la distance entre le premier atome et le troisième atome, par  $\theta_{123}$  l'angle formé par  $\widehat{123}$  (Figure 5.4) et par  $r_{ub}$  et  $k_{ub}$  qui sont respectivement la distance entre les deux atomes à l'équilibre et la constante énergétique. Ce terme est nécessaire pour reproduire les caractéristiques vibrationnelles de certaines petites molécules et il permet d'utiliser l'approximation harmonique pour les deux précédents termes.

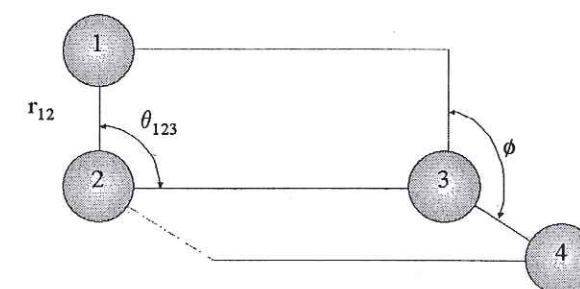


Figure 5.4 : Schéma de 4 atomes d'une molécule avec leurs positions relatives.

L'introduction d'un terme de torsion est nécessaire pour rendre compte des effets de torsion autour des liaisons covalentes. Ces effets apparaissent dès qu'il y a au moins 4 atomes dans la molécule. Ils sont représentés par l'angle  $\phi$  entre les deux plans où se trouvent les 4 atomes (Figure 5.4). Ce terme dans XPLOR est donné par une série de Fourier :

$$\text{Eq. 5.5} \quad E_{\text{angle dièdre}} = \sum_{\text{dièdre}} \sum_{i=1, m} k_{\phi_i} (1 + \cos(n\phi_i + \delta_i)) \text{ si } n_i > 0$$

$$E_{\text{angle dièdre}} = \sum_{\text{dièdres}} \sum_{i=1, m} k_{\phi_i} (n\phi_i - \delta_i)^2 \text{ si } n_i = 0$$

où  $n$  est la périodicité du rotor,  $\delta_i$  sa phase à l'origine et  $k_{\phi_i}$  sa constante de force. En général on se limite à une série d'ordre 1.

Un autre terme existe dès qu'il y a au moins quatre atomes : c'est l'énergie impropre. Elle prend en compte le coût énergétique de déformation du plan formé par au moins quatre atomes. Pour cette énergie, XPLOR utilise la même expression que l'équation de l'énergie d'angle dièdre.



Nous considérons ensuite les termes non liés dont celui caractérisant les interactions de Van der Waals entre paires d'atomes non liés par des liaisons covalentes (i. e. des atomes séparés par plus de quatre liaisons covalentes ou bien qui appartiennent à deux molécules différentes). La fonction de Lennard-Jones utilisée dans XPLOR comprend un terme attractif en  $1/r_{ij}^6$  et un terme répulsif en  $1/r_{ij}^{12}$  où  $r_{ij}$  est la distance entre deux atomes :

$$\text{Eq. 5.6} \quad E_{\text{Van der Waals}} = \sum_{i,j} 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] SW(r_{ij}, r_{on}, r_{off})$$

Avec :

Eq. 5.7

$$SW(r_{ij}, r_{on}, r_{off}) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_{ij} > r_{off} \\ \frac{(r_{off}^2 - r_{ij}^2) \cdot (r_{off} + 2r_{ij} - 3r_{on})}{(r_{off} - r_{on})^3} & \text{si } r_{off} \geq r_{ij} \geq r_{on} \\ 1 & \text{si } r_{ij} < r_{on} \end{cases}$$

L'ensemble donne un puits de potentiel dont la profondeur en kcal mol est donnée par  $\epsilon_{ij}$  et correspond à une distance entre atomes i et j de  $2^{(1/6)}\sigma_{ij}$ . Pour calculer  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  on utilise les règles de combinaison :  $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \cdot \epsilon_j)$  et  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  où  $\epsilon_i$ ,  $\sigma_i$  et  $\epsilon_j$ ,  $\sigma_j$  sont les paramètres des atomes i et j.

Ces interactions devraient a priori être calculées pour toutes les paires d'atomes du système soit  $[N.(N-1)]/2$  paires pour un système à N atomes. Nous remarquons que le temps de calcul de la fonction d'énergie potentielle sera proportionnel à peu près au carré du nombre d'atomes composant le système. Pour minimiser de temps de calcul, il faut diminuer le nombre de paires à calculer. On a donc recours à des fonctions de troncature des interactions non liées. Celle que l'on utilise pour l'énergie de Van der Waals, la fonction "switch" (SW, Eq. 5.7), permet de passer de la forme classique du potentiel à la valeur nulle de l'énergie sans discontinuité dans un intervalle choisi  $[r_{on}, r_{off}]$  et une dérivée également continue. La liste de paires d'interactions est mise à jour tous les vingt pas.

Enfin le dernier terme de l'énergie potentielle empirique est l'énergie électrostatique qui rend compte du fait que les atomes portent une charge nette prise en compte dans le mode de calcul de XPLOR, sur le noyau.

$$\text{Eq. 5.8} \quad E_{\text{électrostatique}} = \sum_{i,j} q_i q_j \frac{C}{\epsilon_o r_{ij}} SH(r_{ij}, r_{off})$$

Dans ce terme,  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges nettes des atomes i et j, C est une constante (égale à  $(4\pi)^{-1}$ ) et  $\epsilon_o$  est la constante diélectrique du milieu. Généralement, lorsque tous les atomes du système sont explicitement inclus dans le calcul, on utilise une constante diélectrique de 1, mais d'autres valeurs sont possibles selon que l'on désire simuler implicitement l'effet d'un solvant.

$$\text{Eq. 5.9} \quad SH(r_{ij}, r_{off}) = \begin{cases} (1 - \frac{r_{ij}^2}{r_{off}^2})^2 & \text{si } r_{ij} \leq r_{off} \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_{off} \end{cases}$$

Comme c'était le cas pour l'énergie de Van der Waals, l'énergie électrostatique est tronquée. Cette fonction "shift" (SH, dans Eq. 5.9) permet un déplacement plus rapide et sans discontinuité vers la valeur nulle quand la distance inter atomique est égale à  $r_{off}$ , que l'on a choisie à 20 Å, pour prendre en compte de toutes les interactions électrostatiques de valeur significative (SIMONSON, 2000).

### 5.1.3.2 Paramétrisation du champ de force

#### 5.1.3.2.1 Champ de force de l'eau

Le modèle de l'eau est le modèle le plus étudié (HEYES, 1998; RAPAPORT, 1995) car l'eau est une molécule polaire, polarisable, flexible et contenant des protons (qui doivent être traités par la mécanique quantique).

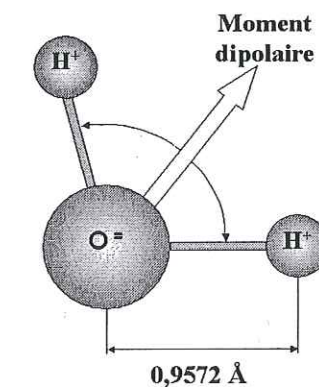


Figure 5.5 : Schéma de l'eau avec les distances du modèle TIP3P.

Dans le cas de cette étude nous utilisons le modèle TIP3P (JORGENSEN et al., 1983), il est basé sur trois sites d'interactions dont un oxygène associé à deux protons. Le potentiel énergétique entre deux molécules d'eau est la somme d'interactions de Coulomb et de Van der Waals. Ce modèle a été paramétrisé pour représenter les énergies et la densité de l'eau liquide.

#### 5.1.3.2.2 Champ de force de l'hydroxylapatite

La paramétrisation est faite sur la base de la structure de l'hydroxylapatite. Les liaisons de valence entre les atomes ne sont pas prises en compte (HARTZELL et al., 1998). Le



champs de force est alors formé des énergies de Van der Waals à la surface de l'hydroxylapatite et des énergies électrostatiques de la structure.

### 5.1.3.2.3 Champ de force des cations ( $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ )

Pour calculer les paramètres d'approche du champ de force des cations, ils ont été individuellement insérés dans un volume d'eau. Les sphères d'eau autour de ces cations sont minimisées et sont soumis à la dynamique. Les paramètres (les constantes des énergies de Van der Waals) sont choisis tels que la coordination et la distance eau-cation soient identiques à celles observées expérimentalement et obtenues par des calculs *ab initio* (Tableau 5.2).

$\text{M}^{2+}$	Valeurs Expérimentales		Simulations		Valeurs utilisées	
	$d_{\text{M-OH}_2}$ (Å)	(*) N	$d_{\text{M-OH}_2}$ (Å)	(*) N	$d_{\text{M-OH}_2}$ (Å)	(*) N
$\text{Zn}^{2+}$	1.95-2.17 <sup>*1</sup>	6	2-2.12 <sup>*2</sup>	6	1.95	6
$\text{Ca}^{2+}$	2.41-2.46 <sup>*3</sup>	6-10	2.44-2.52 <sup>*4</sup>	6-8	2.45	8

(\*) N : Nombre de coordination dans la 1<sup>ère</sup> sphère de solvation

Tableau 5.2 : Distances cation-eau et nombre de coordination du cation : (i) résultats expérimentaux, (ii) calculs avec des potentiels calculé par la méthode *ab initio* et (iii) les valeurs utilisées pour cette étude <sup>\*1</sup> : (BURGESS, 1988; OHTAKI et al., 1976), <sup>\*2</sup> : (CLEMENTI et al., 1980; YONYAI et al., 1991) (KATZ et al., 1996), <sup>\*3</sup> : (RICHENS, 1997) et <sup>\*4</sup> : (KATZ et al., 1996).

### 5.1.3.3 L'énergie effective

#### 5.1.3.3.1 La périodicité et les limites

Les comportements des systèmes finis et infinis sont très différents. La question qui se pose est de savoir, comment un petit système peut donner des résultats ressemblant à ceux d'un système infini ? On peut construire un système avec des limites qui sont des barrières physiquement ouvertes, et le reproduire périodiquement (Figure 5.6) (ALLEN and TILDESLEY, 1987; RAPAPORT, 1995). Le fait de séparer le système fournit une moyenne de l'information organisée et réduit l'effort de la simulation. Cette périodicité a deux conséquences :

- Une molécule quittant sa région de simulation initiale, entraîne pour toutes ses images périodiques un déplacement identique vers leurs régions voisines (Figure 5.6).

- Quand on réalise une approximation en tronquant l'énergie potentielle à une distance  $r_{\text{off}}$  (voir les énergies de Van der Waals et électrostatique dans le paragraphe 5.1.3.1), on doit inclure (Figure 5.7) dans la simulation les interactions entre la molécule 1 et les molécules  $i$  étant à une distance inférieure à  $r_{\text{off}}$  de la molécule de 1. On considère que la molécule 1 est au centre de la région qui à la même forme et la même grandeur que la boîte périodique (Figure 5.7).

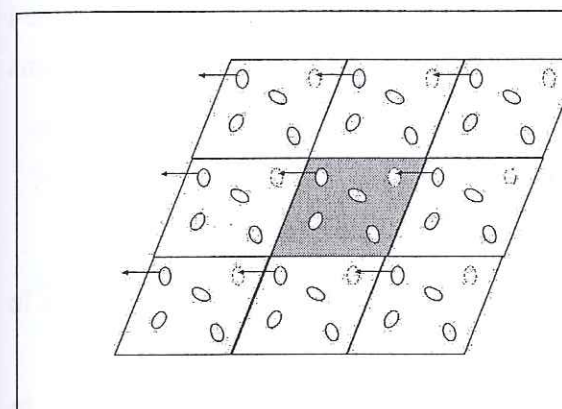


Figure 5.6 : Déplacement des molécules dans un système périodique à deux dimensions (ALLEN and TILDESLEY, 1987)

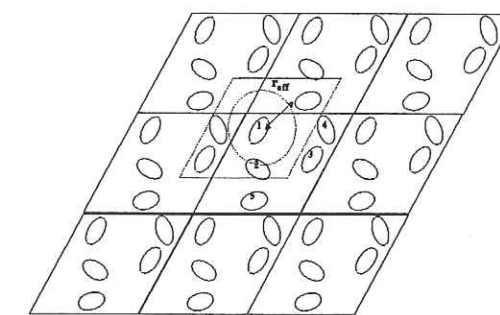


Figure 5.7 : Un potentiel tronqué agissant sur une molécule dans un système périodique à deux dimensions d'après (ALLEN and TILDESLEY, 1987)

Nous avons choisi une périodicité à deux dimensions de taille  $a=56,4$  Å et  $b=56,4$  Å. La troisième dimension  $c=500$  Å est un espace où les interactions s'annulent complètement. En effet la portée de l'énergie électrostatique est de 20 Å.

Malgré la périodicité, le système n'est pas infini. Pour annuler les effets de bord (à l'extrémité du système) on rajoute des atomes fictifs qui ont à la fois une énergie électrostatique et une énergie de Van der Waals. On les appelle  $E_{\text{pele}}$  et  $E_{\text{pvdw}}$ .

Pour éviter que les molécules d'eau quittent le système, on a ajouté une barrière stochastique sur le coté opposé à celui de l'apatite. Ainsi est introduit une énergie de répulsion qui croît quand une molécule d'eau s'approche de la barrière. La molécule qui s'est approchée, rebondit donc sur la barrière avec la vitesse générée par la barrière et avec une direction aléatoire. Cette énergie d'interaction des molécules d'eau avec la paroi stochastique, nommée  $E_{\text{sbu}}$  ("stochastic boundary"), doit rester faible. Cette condition nous permet de choisir l'origine et la distance de ce potentiel répulsif.

#### 5.1.3.3.2 Energie harmonique :

Nous avons fixé l'ensemble des atomes de l'hydroxylapatite sauf les hydroxyles qui sont au contact avec l'eau. Les hydroxyles sont les atomes les plus mobiles du cristal, ils



peuvent s'échanger dans un milieu naturel avec du fluor (SAMEC and MONTEL, 1966a; SAMEC and MONTEL, 1966b). Pour savoir quelle est l'influence du mouvement de l'hydroxyle sur le cation. On applique à l'aide du programme XPLOR une contrainte harmonique impliquant de petits mouvements sur les hydroxyles de surface. L'énergie harmonique que subit l'ensemble des hydroxyles à la surface de l'apatite et au contact de l'eau est :

$$\text{Eq. 5.10} \quad E_{\text{harm}} = \sum_{\text{OH contact de l'eau}} h_i (r_i - r_i^{\text{ref}})^2$$

où  $h_i$  est la constante harmonique individuelle de l'atome  $i$ ,  $r_i$  est la coordonnée de l'atome  $i$  et  $r_i^{\text{ref}}$  celle de sa position de référence dans la structure initiale à la température 0° K. Dans cette étude nous faisons varier la constante harmonique de 0.2 à 200 kcal mol<sup>-1</sup> Å.

#### 5.1.4 DYNAMIQUE MOLECULAIRE : PARCOURIR L'ESPACE DE PHASE

L'espace de phase est l'ensemble des possibilités que peut prendre énergiquement le système, c'est à dire toutes les configurations possibles et toutes les vitesses possibles.

La mécanique moléculaire est habituellement limitée à la détermination de la géométrie moléculaire, des propriétés vibrationnelles et des grandeurs thermodynamiques de molécules pour lesquelles les effets des électrons  $\pi$  ne sont pas déterminants pour la conformation (VERGOTEN, 1991). La mécanique moléculaire concerne un milieu à 0°K, elle permet d'atteindre une configuration, le premier minimum de l'espace des configurations, c'est l'énergie adiabatique (Figure 5.8). Elle est très utile pour enlever les mauvais contacts entre les atomes (des atomes placés trop proche énergétiquement) qui ont pu être créés lors de la construction ou la modélisation d'un système de molécules.

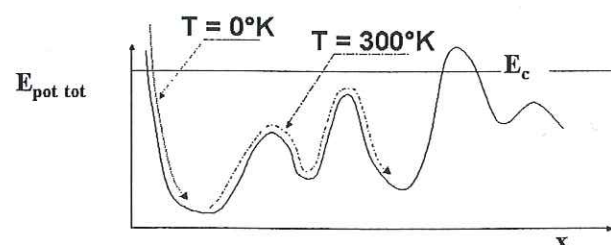


Figure 5.8 : Modèle de mécanique moléculaire et dynamique moléculaire, l'énergie potentielle totale d'une molécule en fonction d'une coordonnée (sphérique ou cartésienne). La mécanique moléculaire est déterminée à température de zéro degré kelvin, c'est la recherche du premier minimum de l'énergie potentielle représentant l'énergie adiabatique. Pour la dynamique moléculaire s'ajoute une énergie cinétique due à l'agitation des molécules avec la température (que nous avons choisie être égale à la température ambiante : 300°K). La molécule peut alors prendre différentes configurations au cours du temps (correspondant aux différents minima de l'énergie potentielle) tant que  $E_c > E_{\text{pot tot}}$  où  $E_c$  est l'énergie cinétique et  $E_{\text{pot tot}}$  l'énergie potentielle de la molécule.

La technique de Dynamique Moléculaire consiste en l'étude des mouvements des atomes et donc de l'espace de configuration des systèmes moléculaires (Figure 5.8). Ces configurations sont déterminées par intégration des équations classiques du mouvement (équations de NEWTON), étant donné un champ de force associé (une fonction énergie potentielle). Car, un traitement classique est suffisant pour des mouvements atomiques de temps caractéristiques d'au moins une picoseconde à 300 K (CROUZY, 2001).

Les équations de mouvement sont données par :

$$\text{Eq. 5.11} \quad m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = m_i a_i(t) = F_i = - \frac{dV}{dr_i}$$

où  $m_i$  est la masse de l'atome  $i$ ,  $r_i(t)$  la position de l'atome  $i$ ,  $a_i(t)$  l'accélération de l'atome  $i$ ,  $F_i$  la force agissant sur l'atome  $i$  et  $V$  la fonction énergie potentielle totale du système.

L'Eq. 5.11 est résolue en utilisant deux développements de Taylor qui donnent la position d'un atome  $i$  à un temps  $\pm \Delta t$  d'un instant  $t$  :

$$\text{Eq. 5.12} \quad r_i(t \pm \Delta t) = r_i(t) \pm \left( \frac{dr_i(t)}{dt} \frac{\Delta t}{1!} \right) + \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} \pm \frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + o(\Delta t^4)$$

La somme de ces deux séries donne la position atomique après un temps  $\Delta t$  :

$$\text{Eq. 5.13} \quad r_i(t + \Delta t) = 2 r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 a_i(t)$$

Et la différence entre ces deux séries donne la vitesse de l'atome  $i$  à l'instant  $t$  :

$$\text{Eq. 5.14} \quad v_i = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2 \Delta t}$$

L'algorithme de Verlet (1967) (Eq. 5.13) permet de déterminer les positions des atomes. Les vitesses ne sont pas nécessaires au calcul des positions, mais peuvent le cas échéant être calculées par Eq. 5.14.

Il convient de remarquer qu'à l'origine de la simulation ( $t = 0$ ) il n'y a pas de vitesse correspondant au temps  $(t - \Delta t)$  à introduire dans l'équation Eq. 5.14. Pour initier le mouvement il faut donc donner au système des vitesses initiales. XPLOR attribue aux atomes des vitesses aléatoires suivant une distribution de Maxwell :

$$\text{Eq. 5.15} \quad v_i(0) = \left( \frac{m_i}{2 \pi k_b T_i} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{-3 m_i \delta^2}{2 k_b T_i} \right)$$

où  $\delta$  est un nombre aléatoire entre 0 et 1 et  $T_i$  la température initiale.

Le pas  $\Delta t$  doit être petit pour que les forces ne varient pas significativement entre  $t$  et  $\Delta t$ . D'autre part il doit être suffisamment grand pour que le temps de calcul ne soit pas prohibitif. C'est pourquoi l'on choisit, généralement  $\Delta t$  petit par rapport à la période du mouvement de plus haute fréquence, c'est à dire l'élongation des liaisons comportant un atome d'hydrogène, soit  $\Delta t = 1$  fs ( $10^{-15}$  s). On peut prendre des valeurs supérieures si on fixe



certaines liaisons covalentes dont la constante de force d'extension est très grande et dont les mouvements de vibration ne sont pas couplés aux autres mouvements du système. L'algorithme SHAKE (ALLEN and TILDESLEY, 1987; RYCKAERT et al., 1977), permet de fixer de telles liaisons. En pratique cet algorithme est introduit pour les atomes hydrogène de l'eau.

Une telle simulation correspond à l'ensemble statistique microcanonique (N, V, E), où le nombre, le volume du système et l'énergie totale (potentielle + cinétique) sont constants (BAUDRY, 1997). La dynamique de Langevin simule le contact du système avec un bain thermique, qui permet des échanges d'énergie qui sont équivalents à des chocs avec le milieu extérieur, et qui maintient une température constante du système. Une trajectoire est générée par l'intégration de l'équation de Langevin :

$$\text{Eq. 5.16} \quad m_i a_i = F_i - b_i m_i \frac{d r_i}{dt} + f_i(t)$$

Cette équation ressemble à l'équation Eq. 5.11, à laquelle cependant deux termes sont introduits : le coefficient de friction  $b_i$  qui retire de l'énergie cinétique du système et une force aléatoire gaussienne  $f_i(t)$  qui a les propriétés :

$$\text{Eq. 5.17} \quad \langle f_i(t) \rangle = 0$$

$$\langle f_i(t) f_i(0) \rangle = 2 k_b b_i T \delta(t)$$

où  $k_b$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température, du bain thermique que nous avons choisit à 300°K. Le terme aléatoire  $f_i(t)$  introduit de l'énergie, et le terme de friction retire de l'énergie cinétique du système.

### 5.1.5 RECAPITULATIF DES PARAMETRES DE LA SIMULATION

Dynamique	
Température : T	300°K
Pas de la dynamique : $\Delta t$	0.002 ps
Terme de friction : $b_i$	40 ps <sup>-1</sup>
Paramètres généraux des énergies	
Troncation :	
$r_{\text{cut}}$	20 Å
$r_{\text{on}}$	18 Å
$r_{\text{off}}$	19 Å
Constante diélectrique : $\epsilon_0$	1

Paramètre de l'eau (modèle TIPS3P*)	
Distance O-H à l'équilibre : $r_0$	0.9572 Å
Angle H-O-H à l'équilibre : $\theta_0$	104,52°
Charge de l'oxygène dans la molécule	- 0.834
Charge de l'hydrogène dans la molécule	0,417
Masse de l'oxygène	15.9994
Masse de l'hydrogène	1.00800
Constantes de Van der Waals pour les interaction eau-eau :	
$\epsilon_O$	0.1521
$\epsilon_H$	0.04598
$\sigma_O$	3.1506
$\sigma_H$	0.4000
Constantes de Van der Waals pour les interaction eau-soluté :	
$\epsilon_O$	0.01591
$\epsilon_H$	0.0498
$\sigma_O$	2.8509
$\sigma_H$	1.4254
Paramètres de l'hydroxylapatite	
Masse des atomes	
O	15.9994
P	30.9700
Ca	40.1000
OH	16.9994
Charge des atomes	
O	-2
P	5
Ca	2
OH	-1
Constantes de Van der Waals :	
$\epsilon_O$	0.6469
$\epsilon_{Ca}$	0.1200
$\epsilon_P$	0.585
$\epsilon_{OH}$	0.6469
$\sigma_O$	2.8509
$\sigma_{Ca}$	3.047
$\sigma_P$	3.83
$\sigma_{OH}$	2.8509



Paramètres du $\text{Zn}^{2+}$	
Masse	65.38
Charge	2
Constantes de Van der Waals	
$\epsilon_{\text{Zn}}$	0.25
$\sigma_{\text{Zn}}$	1.95

\* (JORGENSEN et al., 1983)

Tableau 5.3 : Récapitulatif des paramètres utilisés pour la simulation de la dynamique moléculaire

### 5.1.6 VISUALISATION DES RESULTATS

Nous sommes en possession, à la fin de chaque simulation, d'un fichier de sortie où sont notés, en fonction du temps, les erreurs éventuelles, les énergies globales du système (Energie potentiel, cinétique, Van der Waals, électrostatique, harmonique, pelec, bu, pvdw) et la température avec valeur moyenne et écart type, calculés toutes les 2 ps.

Seule la mécanique dynamique permet d'obtenir la trajectoire suivie par un atome individuel, c'est à dire les coordonnées de cet atome en fonction du temps. La trajectoire est obtenue par l'intégration de l'équation Eq. 5.16. Son analyse permet de déterminer la structure du système, et donc la distance entre les atomes, les énergies locales exercées entre 2 atomes choisis au temps t et ainsi de calculer les fonctions de distribution radiale (RDF, "Radial distribution function").

L'état fluide de l'eau est caractérisé par une absence de structure permanente. Néanmoins il existe une corrélation structurale bien définie qui provient d'une organisation moléculaire moyennée. Cette fonction de distribution radiale  $g(r)$  (RDF) décrit l'organisation locale, moyennée sur une sphère de rayon  $r$  autour de l'atome que l'on veut étudier (Figure 5.9). Ces fonctions sont reliées à l'énergie libre d'Helmholtz. Les calculs de cette fonction sont développés dans les ouvrages généraux de dynamique moléculaire (ALLEN and TILDESLEY, 1987; HEYES, 1998; RAPAPORT, 1995). En intégrant  $g(r)$  jusqu'à une distance donnée, on obtient le nombre moyen d'atomes présents jusqu'à cette distance autour de l'atome choisi.

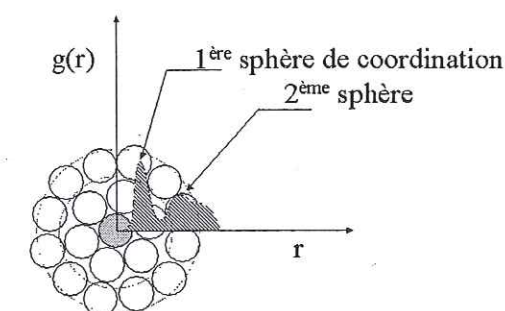


Figure 5.9 : Illustration d'une RDF dans un état liquide. Les pics coïncident avec des séparations radiales des sphères de coordination d'une molécule.

Pour les molécules d'eau dans un volume, le nombre de molécules d'eau les entourant est (CHANDER, 1987) :

$$\text{Eq. 5.18 : } n = 4 \pi \rho \int_0^{3.5 \text{ \AA}} g_{00}(r) r^2 dr \cong 4$$

où  $\rho$  est la densité du volume d'eau,  $g_{00}(r)$  est la fonction de la distribution radiale pour la distance entre deux atomes d'oxygène de molécules d'eau qui sont reliés entre eux par une liaison d'hydrogène. La distance de 3.5 Å correspond au minimum du premier pic de  $g_{00}(r)$  (Figure 5.9).



## 5.2 MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

### 5.2.1 REACTEURS A FLUX CONTINU

Les expériences ont été réalisées à l'aide de réacteurs à flux continu. Les réacteurs à flux continu sont particulièrement pratiques pour étudier les cinétiques des réactions à l'interface minéral-eau (DIXIT et al., 2001; MARTIN-GARIN et al., 2001; NAGY and LASAGA, 1992; VAN CAPPELLEN and QIU, 1997b). Ils permettent d'étudier les cinétiques d'adsorption pour de faibles concentrations de l'ordre du micro-molaire (plus réaliste que l'échelle de concentration généralement utilisée dans les "isothermes d'adsorption" pour une représentativité du milieu naturel) tout en évitant les réactions secondaires dues à une forte concentration de produits de dissolution observée dans des réacteurs fermés. Une solution aqueuse entre par l'ouverture du bas (Figure 5.10) par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (Gilson, Minipuls3). Elle est filtrée par une membrane de taille de pore de 0,45  $\mu\text{m}$ , homogénéisée avec la solution qui est à l'intérieur du réacteur à l'aide d'un aimant magnétique intégré au réacteur, puis ressort par l'ouverture du haut en étant auparavant filtrée.

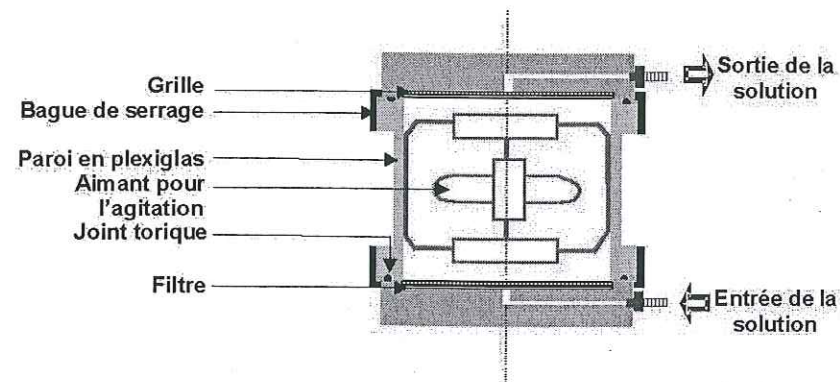


Figure 5.10 : Schéma d'un réacteur à flux continu.

Le temps de résidence de la solution dans le réacteur à flux continu est défini par :

$$\text{Eq. 5.19} \quad \tau = \frac{V_r}{Q}$$

où  $Q$  est la vitesse du flux ( $\text{L h}^{-1}$ ) et  $V_r$  est le volume du réacteur (L). Au cours de cette étude nous utiliserons la variable sans dimension :

$$\text{Eq. 5.20 :} \quad z = \frac{t}{\tau} = \frac{V}{V_r}$$

où  $V$  est le volume (L) de la solution écoulee à travers le réacteur au temps  $t$  (h). Dans un réacteur parfaitement bien mélangé, la composition de la solution est constante dans le réacteur et égale à celle mesurée en sortie.

### 5.2.2 CARACTERISATION DE L'HYDROXYLAPATITE SYNTHETIQUE

Les expériences de sorption du zinc sont réalisées en utilisant une hydroxylapatite en poudre fabriquée par le laboratoire Bio-Rad (Bio-Rad HTP), par la méthode de TISELIUS et al. (1956). La taille moyenne des grains, mesurée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage, est d'environ 15  $\mu\text{m}$  (XU and SCHWARTZ, 1994) avec quelques particules dépassant environ les 220  $\mu\text{m}$  (Figure 5.11). La surface spécifique est de 83  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , déterminée par la technique du  $\text{N}_2$ -BET. La structure du cristal est analysée par un diffractogramme de rayons X à poudre avec un monochromateur arrière (Siemens D501 et avec des radiations de  $\text{CoK}\alpha$ ). Le spectre de diffraction de rayons X est caractéristique d'une hydroxylapatite bien cristallisée (HODGE and AL, 1938) (Figure 5.12).



Figure 5.11 : Image MEB de la poudre hydroxylapatite BioRad.

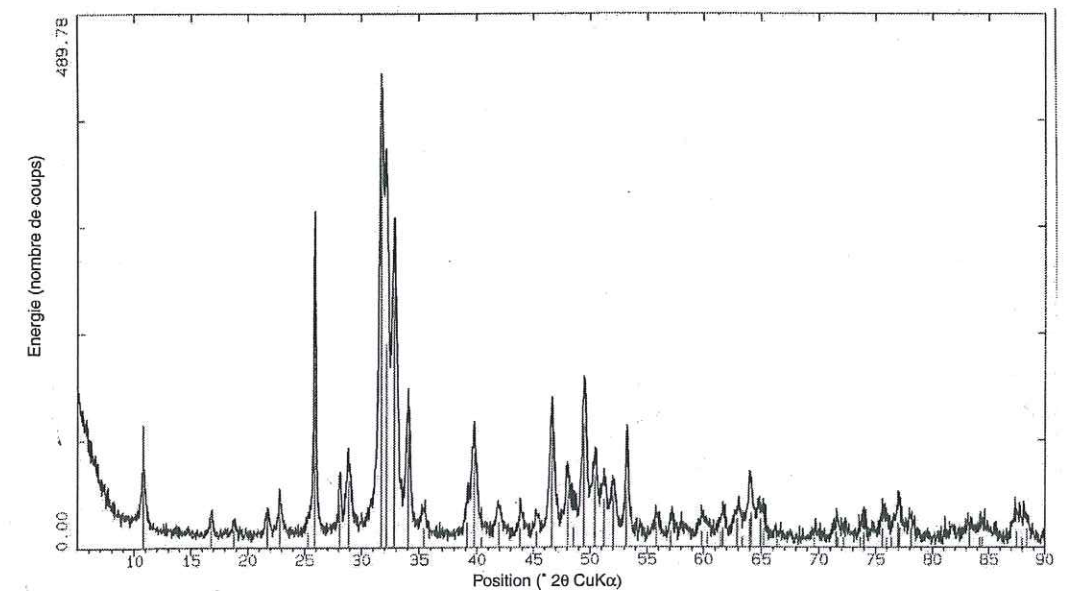


Figure 5.12 : Spectre de l'HAP Bio-Rad par DRX.



Dans la littérature, cette apatite Bio-Rad présente une stœchiométrie qui diffère de celle de l'hydroxylapatite idéale ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) ( $\text{Ca/P} = 1.67$ ). THOMANN et al. (1990) reportent un rapport de  $\text{Ca/P}$  de 1.62. D'autre part, JEANJEAN et al. (1994) ont déterminé la composition de l'HAP-Bio-Rad par MEB :  $\text{Ca}_{9.1}\text{Na}_{0.5}(\text{HPO}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_{4.7}(\text{OH})_2$ , ils ont confirmé la présence de  $\text{HPO}_4$  par une analyse à Infra-Rouge.

### 5.2.3 PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

L'apatite en poudre est contenue dans le réacteur (Figure 5.13). Une solution d'entrée est pompée, elle remplit le réacteur puis le traverse. Les solutions circulent dans des tubulures en PTFE (19-0041-01 Phamarcia LKB Biotechnology).

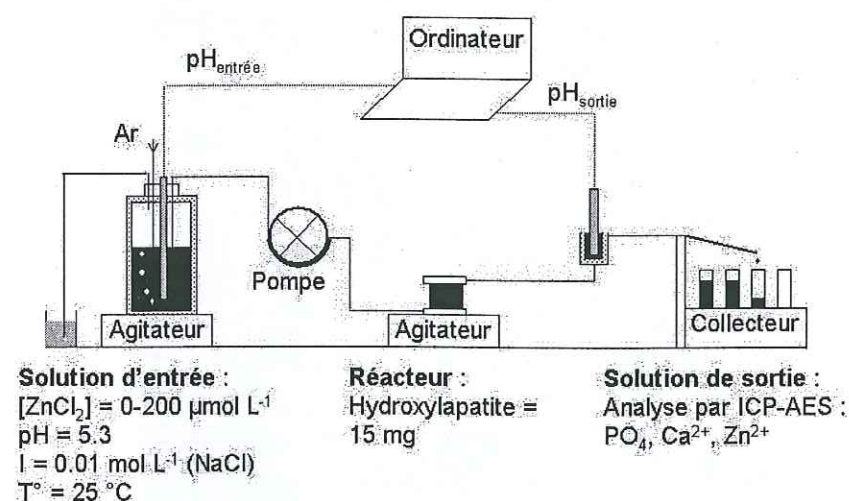


Figure 5.13 : Schéma du dispositif expérimental

Le pH est mesuré continuellement dans le récipient d'entrée à l'aide d'une électrode combinée en verre Metrohm pour vérifier que cette solution n'évolue pas dans le temps. A la sortie du réacteur est installée (Figure 5.13) une autre électrode Mettler dans une cellule à double enveloppe, mesurant le pH de la réaction de la dissolution et/ou de la sorption. Les électrodes sont étalonnées à l'aide de solutions tampons (Merk) au début et à la fin de l'expérience. Les deux valeurs de potentiel sont lues par un pH-mètre Orion 525A et enregistrées sur PC.

A la sortie du réacteur (Figure 5.13) sont collectés à des pas de temps fixes des échantillons contenant les produits de la dissolution d'apatite et du zinc non adsorbé (Gilson, FC 204). Les tubes recevant la solution de sortie ont été préalablement acidifiés avec de l'acide chlorhydrique.

La température est maintenue constante pour toutes les expériences en faisant circuler de l'eau à  $25 \pm 0,3^\circ\text{C}$  à travers la double paroi du récipient d'entrée et de la cellule du pH.

Une expérience a été réalisée avec du zinc, sans apatite pour vérifier qu'il n'y a aucune adsorption visible sur le système.

### 5.2.4 PREPARATION DE LA SOLUTION D'ENTREE

Toutes les solutions utilisées dans le cadre de ce travail ont été préparées avec de l'eau ultra pure. Le système de purification comprend une cartouche de déionisation de l'eau, une source de rayonnement UV le long de laquelle l'eau déionisée circule afin de tuer les bactéries et d'oxyder les molécules organiques, une résine retenant les ions et la matière organique oxydée et un filtre terminal de porosité  $0,22 \mu\text{m}$ . Les sels commerciaux utilisés sont tous de qualité supérieure et n'ont subi aucune purification supplémentaire avant utilisation.

La solution d'entrée est préparée avec l'eau déionisée qui a bouilli pendant une heure et a été continuellement dégazée avec de l'argon. Le dégazage et la montée en ébullition servent à éliminer le  $\text{CO}_2$  contenu dans la solution et ainsi à éviter la précipitation des carbonates et du calcium, produit de la dissolution de l'hydroxylapatite, en calcite. L'eau est introduite délicatement dans un récipient à double enveloppe (à l'aide de tuyau et de la méthode des vases communicants). Pour étudier la dissolution de l'apatite, la solution est équilibrée à pH de 5,3, en utilisant des solutions de NaOH et HCl (pendant environ une semaine), et la force ionique est ajustée à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de chlorure de sodium. Pour étudier la sorption du zinc, sont rajoutés initialement des sels de chlorure de zinc. Ainsi 10 L de solution sont préparés pour que l'expérience puisse tourner sans interruption pendant 6 jours.

#### 5.2.4.1 Déroulement de l'expérience

- Introduction de 15 mg d'hydroxylapatite synthétique (Bio-Rad HTP) dans le réacteur vide. Nous avons choisi ces faibles quantités d'apatite pour éviter toutes réactions avec le produit de la dissolution qui entraîneraient des co-précipitations du zinc-phosphate.
- Dégazage de tout le système avec de l'argon pendant une heure.
- Introduction dans le réacteur à flux constant de la solution d'entrée, le temps 0 étant le temps d'entrée de la solution dans le réacteur. La solution d'entrée (contenant ou non du zinc) s'écoule directement sur l'apatite. La vitesse du flux est constante et égale à  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . C'est un compromis, entre stabilité du flux que la pompe peut assumer, et temps caractéristique de la réaction de dissolution. Tout au cours de l'expérience, la vitesse est recalculée par pesée du flux à la sortie du système.
- Durée de l'expérience : 6 jours.



- Analyse par l'ICP AES des échantillons pour leur concentration en calcium, phosphate et zinc.
- Nettoyage après chaque expérience du système par un écoulement d'acide HCl d'environ  $1.5 \text{ mol L}^{-1}$  puis rinçage avec de l'eau distillée.

### 5.2.5 DETERMINATION DE LA QUANTITE DE ZINC SORBE

Dans les expériences de cette étude, le réacteur est initialement vide. Pour les valeurs de temps adimensionnel  $z$  (voir Eq. 5.20) comprises entre 0 et 1, rien ne sort du réacteur et le rapport solide-sur-solution diminue. Quand  $z$  est supérieur ou égal à 1 on obtient une concentration en sortie d'un composé non réactif égale à  $C_0$ , sa concentration dans le fluide d'entrée.

$$\text{Eq. 5.21 : } z \geq 1 \quad C(z) = C_0$$

Au contraire, quand une solution de zinc est introduite dans le réacteur contenant de l'apatite sèche, le zinc réagit avec le minéral. A  $z = 1$ , c'est à dire au temps où sort le premier fluide, la concentration en zinc ( $C_1$ ) est plus faible que celle dans la solution d'entrée. La quantité de zinc sorbé pendant le remplissage du réacteur est directement égale à  $V_r (C_0 - C_1)$  de nombre de moles de zinc.

Pour  $z > 1$ , la quantité en zinc adsorbé est déterminée comme égale à l'intégrale de la surface comprise entre les courbes d'élution de zinc et d'un traceur inerte. Ce traceur, de concentration d'entrée égale à  $C_0$ , traverse le réacteur ayant à  $z = 1$  une concentration de sortie égale à  $C_1$ . La courbe du traceur est alors calculée comme celle d'un mélange d'une solution de concentration  $C_1$  dans une solution de concentration  $C_0$  (VILLERMAUX, 1995) :

$$\text{Eq. 5.22 : } z \geq 1 \quad C_{\text{inert}}(z) = C_0 \left\{ 1 + \frac{(C_1 - C_0)}{C_0} \exp(-z+1) \right\}$$

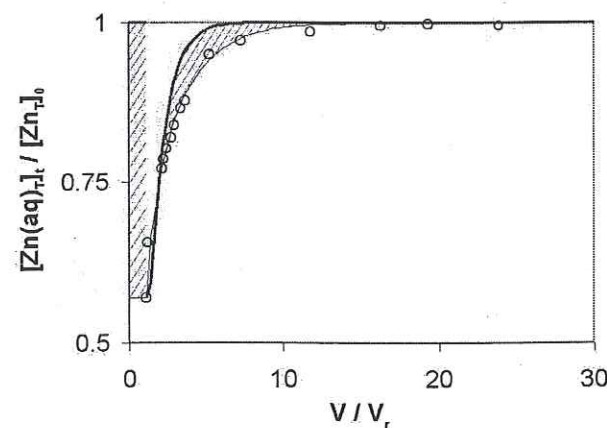


Figure 5.14 : Calcul de la quantité de zinc sorbée par intégration des courbes de percée du zinc et d'un traceur inerte (les parties hachurées).

Nous avons utilisé un logiciel, qui modélise des systèmes dynamiques, STELLA®, il nous a permis de modéliser le traceur de chaque expérience et d'ajuster une courbe aux points expérimentaux. L'intégration des deux courbes a été réalisée par une méthode de trapèze (NOUGIER, 1993).

### 5.2.6 MODELISATION :

#### 5.2.6.1 Isothermes d'adsorption

Une façon de mettre en évidence les différents régimes d'adsorption des cations est de déterminer les isothermes, des fonctions qui relient la densité d'adsorption,  $\Gamma$  (quantité de cations adsorbée par unité de surface) à la concentration,  $C$ , du cation en solution à l'équilibre. Les modèles d'isotherme, initialement appliqués à l'adsorption de gaz sur le solide, peuvent être utilisés pour l'adsorption en solution.

L'isotherme de Langmuir s'exprime sous la forme :

$$\text{Eq. 5.23 : } \Gamma = \Gamma_{\text{max}} \frac{k C}{1 + k C}$$

Où  $k$  représente la constante d'équilibre d'adsorption, et où  $\Gamma_{\text{max}}$  est la densité maximum d'adsorption. Les hypothèses de base du modèle sont l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de surface.  $\Gamma$  est proportionnelle à  $C$  à faible concentration et tend vers  $\Gamma_{\text{max}}$  à forte concentration. La valeur de  $k$  dépend de la valeur de  $\Gamma_{\text{max}}$ .

#### 5.2.6.2 Complexation de surface

Le modèle appliqué à l'apatite par WU et al. (1991) est basé sur l'existence de deux sites de surface, les sites de calcium  $\equiv \text{CaOH}$  et les sites de phosphates  $\equiv \text{POH}$ . Ces sites diffèrent par leur constante de protolyse, déterminée par titration potentiométrique. Ils peuvent former un complexe avec le zinc (XU et al., 1994). Suivant WU et al. (1991) nous utiliserons ici l'un des plus simples modèles de complexation de surface, à savoir le modèle à capacitance constante, et le logiciel MinteqA2 (ALLISON et al., 1991).

Le modèle à capacitance constante, comprend quelques paramètres qui doivent être ajustés sur les résultats expérimentaux : les constantes de réactions entre zinc et sites de surface, la densité de sites et la capacité de la couche d'Helmutz. Une étude de sensibilité du modèle sur la valeur des paramètres est menée systématiquement.

Au cours des différentes modélisations, la concentration totale en sites de surface calcium et phosphate tend vers une densité maximum. Nous avons choisi pour valeur celle calculée à partir des données structurales (WU et al., 1991) :



$$\text{Eq. 5.24 : } [S]_{\text{tot}} = \frac{A \cdot S_{\text{HAP}} \cdot n_f \cdot n_s}{N_A \cdot V \cdot (v)^{2/3}}$$

où A est la masse de solide en suspension (g),  $S_{\text{HAP}}$  l'aire spécifique du solide ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ),  $n_f = 2$  le nombre de formule par unité de maille,  $n_s = 4$  le nombre moyen des sites de  $\equiv\text{POH}$  et de  $\equiv\text{CaOH}$  par unité de formule,  $N_A$  la constante du nombre d'Avogadro, V le volume de la suspension (L) et  $v = 528.7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  est le volume de la maille unitaire.

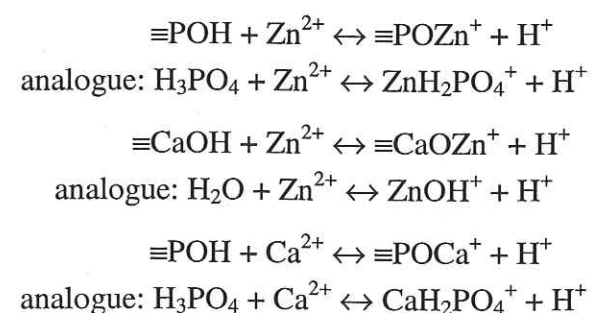
Les valeurs des constantes de protolyse obtenues par WU et al. (1991) ont été utilisées. La capacitance est calculée (WU et al., 1991) en fonction de la force ionique par :

$$\text{Eq. 5.25 : } \kappa = \frac{\sqrt{I}}{\alpha}$$

où I est la force ionique et  $\alpha$  une constante égale à 0.0176.

Les constantes de réactions ont été choisies initialement par rapport à des réactions analogues de complexation en solution (voir (VAN CAPPELLEN et al., 1993). Elles doivent rester du même ordre de grandeur que celles des réactions "équivalentes" se déroulant en solution :

Eq. 5.26 :



## 5.3 MATERIELS ET METHODES DE TERRAIN

### 5.3.1 INTRODUCTION

La biogéochimie a une forte influence sur la dissolution de l'apatite. Afin d'identifier les réactions chimiques contrôlant, dans le milieu naturel, la conservation ou la dissolution de l'apatite, nous nous sommes orientés vers des sites archéologiques, où les os (dont la phase minérale est principalement l'apatite) sont enfouis depuis quelques milliers d'années.

Notre choix s'est arrêté sur le site néolithique lacustre de Chalain. Le terme Néolithique vient du grec neos ( nouveau ) et lithos ( pierre ). Il désigne la période de l'ère quaternaire située entre le mésolithique et l'âge du bronze. C'est l'époque où l'homme invente le polissage de la pierre, l'agriculture, l'élevage et la céramique. Ces sites néolithiques du lac de Chalain, datent de 3850 à 2900 avant Jésus-Christ, et sont fouillés depuis une trentaine d'années par l'équipe de P. Pétrequin, qui a mis à jour plusieurs stations lacustres dont sept ont été systématiquement fouillées (PETREQUIN, 1997; PETREQUIN et al., 1998). Nous avons choisi une station subaquatique, la station 21, connue par sondage mais encore non fouillée, où nous avons pu prélever des échantillons représentatifs du contexte naturel (eau, sédiment, os). De plus, nous avons observé dans la suite des études que les ossements prélevés sur ce site étaient exceptionnellement bien conservés, ce milieu d'enfouissement ayant même conservé une partie de la matière organique des os. Une caractérisation géochimique de ce milieu immergé (analyse d'eau porale et de sédiments) et une analyse des ossements permettent de mieux comprendre les processus influençant la conservation des ossements.

Cette étude a été effectuée en étroite collaboration avec le laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), en particulier avec le Dr Ina Reiche. Grâce à la collaboration de l'équipe du Laboratoire de Chrono-écologie ( Besançon, UMR 9946, CNRS-CRA ) , nous avons bénéficié de la connaissance du terrain archéologique et de la possibilité de prélever les échantillons par plongée.



## 5.3.2 DESCRIPTION DU SITE

### 5.3.2.1 Situation géographique

Le lac de Chalain est un lac naturel de Franche-Comté dans le département du Jura (Figure 5.15), qui se trouve sur le territoire des communes de Fontenu, Marigny et Doucier, à une vingtaine de kilomètres à l'Ouest de Lons-le-Saulnier. Il se situe à 490 mètres d'altitude.

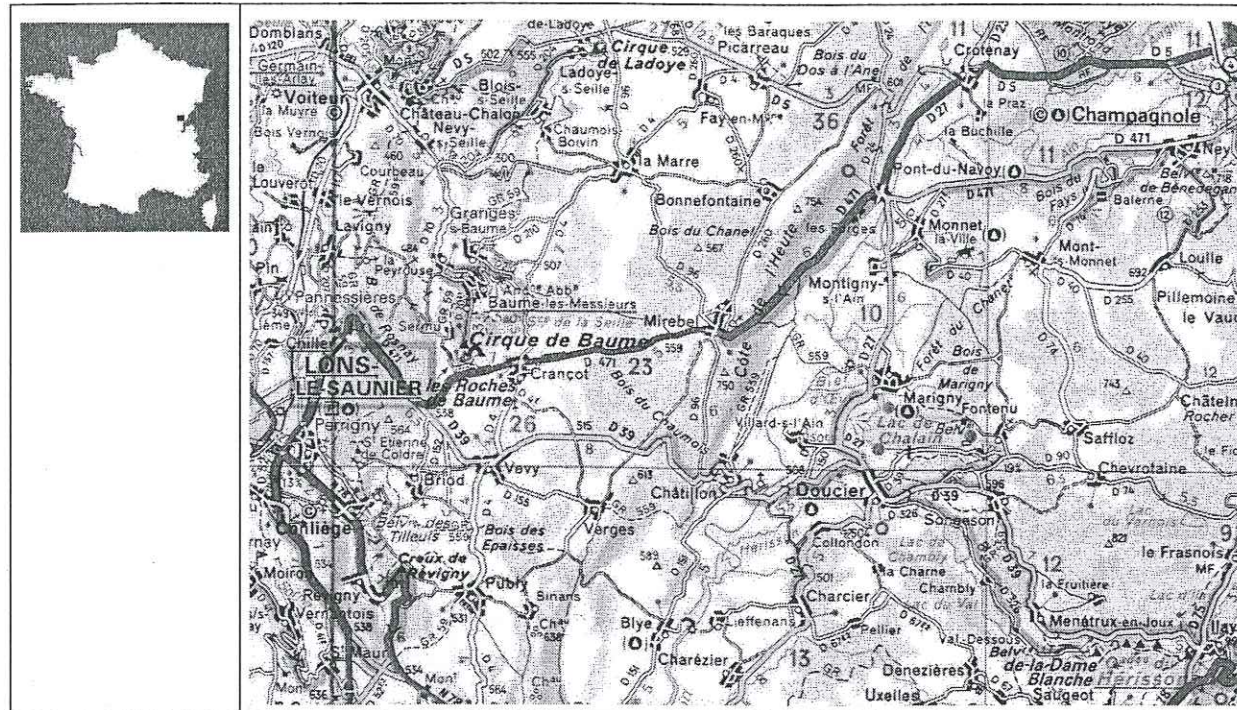


Figure 5.15 : Le lac de Chalain sur une carte de France et sur une carte routière au 1/200000 (MICHELIN, 2000).

Il est dominé dans sa moitié Est par des falaises calcaires boisées du rebord du plateau de Champagnole, tandis qu'à l'Ouest, il s'inscrit dans un paysage de collines d'altitude plus faible. Outre les précipitations atmosphériques, le lac est alimenté par les ruisseaux présentés dans le bilan hydrique. Sa superficie est de 230 ha, son volume de 44 millions de m<sup>3</sup> et sa profondeur d'environ 32 m (DRASS\_FRANCHE-COMTE, 1996).

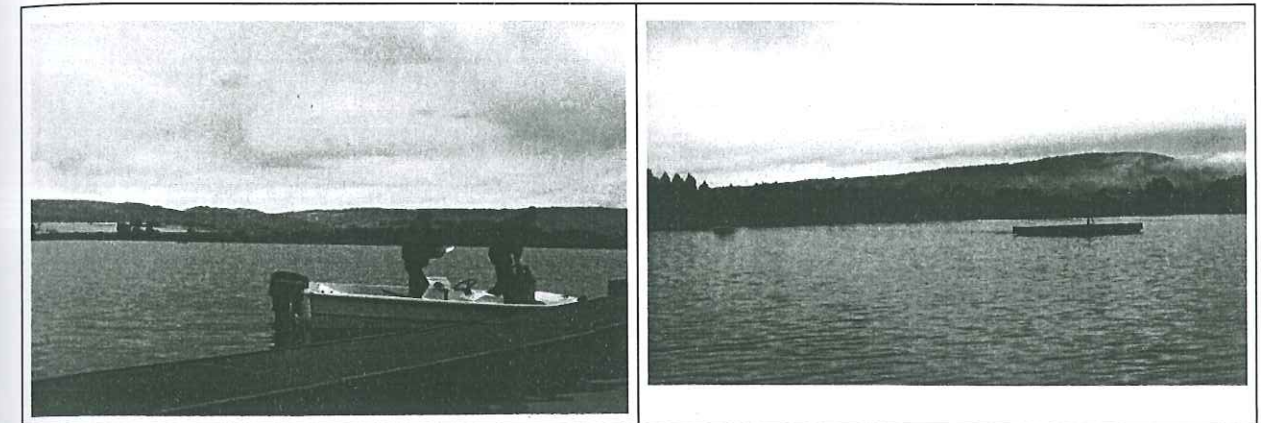


Figure 5.16 : Photos du lac, sous le ponton de la photo de droite est localisé le site de prélèvement.

A l'Ouest du lac de Chalain, se situent des sites archéologiques, dont l'étude a été conduite à partir de 1970 par la Direction des Antiquités Préhistoriques de Franche-Comté.

Il existe une usine hydroélectrique appartenant à EDF, située à l'extrémité NO du lac, datant de l'année 1904. Cette exploitation était à l'origine d'importantes variations de la côte du lac, le marnage a entraîné des effondrements de berges, l'amplitude était généralement comprise entre 3 et 4 m mais pouvait dépasser 6 m en certaines circonstances lors des années sèches (1972 : 6.6 m) (DRASS\_FRANCHE-COMTE, 1996). Sous la pression des archéologues, une convention a été passée entre le département du Jura et EDF en 1991. Ainsi les variations sont désormais fixées et réduites.

### 5.3.2.2 Contexte géologique

Le lac de Chalain doit son origine à un barrage naturel formé par une moraine terminale qui clôt la vallée (CAMPY, 1982). Le lac repose sur une moraine (de sable et de limon) issue du retrait des glaces présentes en ce lieu à l'Ere Quaternaire (Figure 5.17). Le lac est entouré de falaises marno-calcaires. La cuvette lacustre, aux bords très abrupts dans sa moitié orientale, présente transversalement une forme en U régulière.



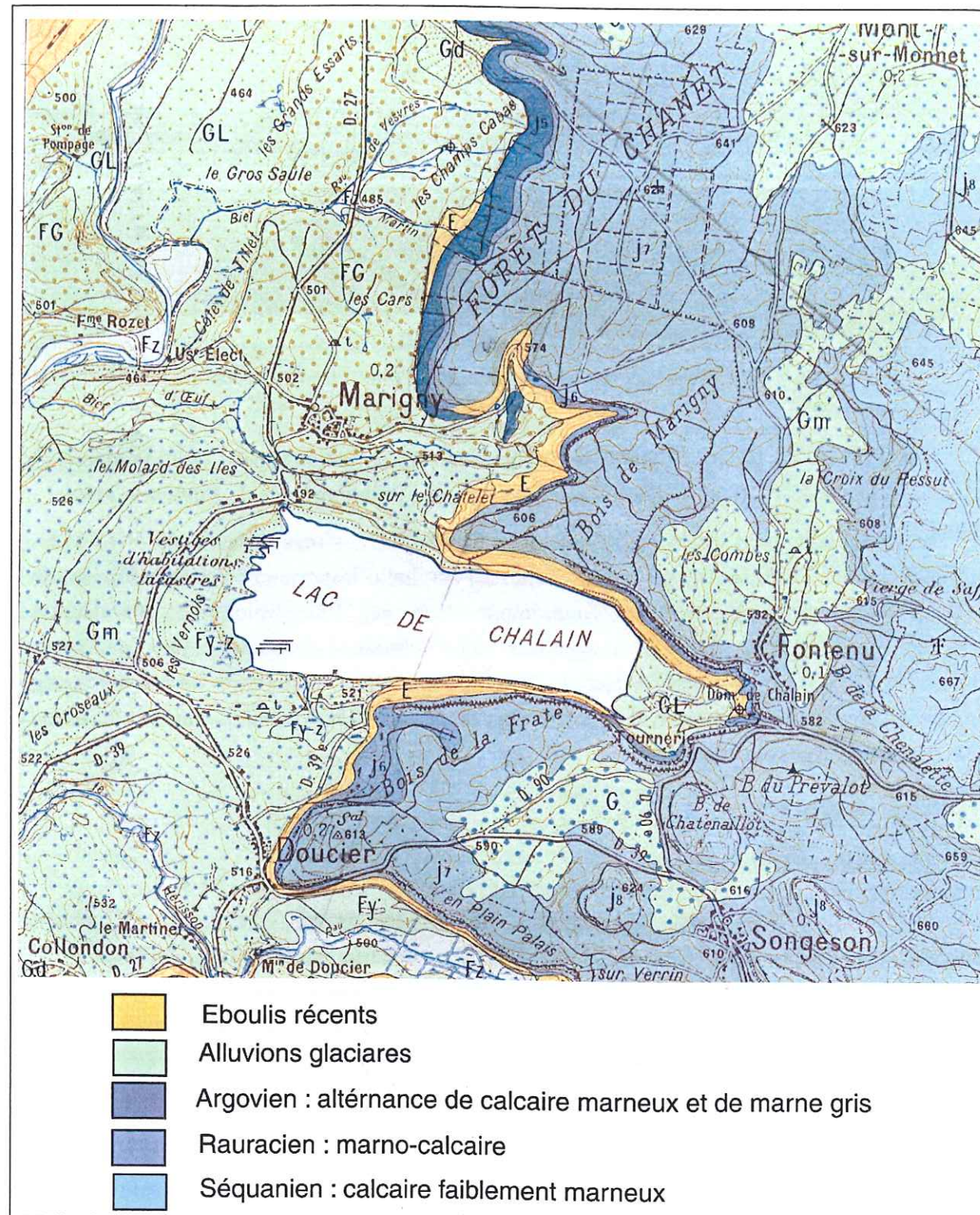


Figure 5.17 : Carte géologique du site au 1/50000, réduit à de 86 %, (GUILLAUME and GUILLAUME, 1965).

Les sédiments au fond du lac ont été analysés par diffraction de rayons X. Ils sont formés majoritairement de calcite, de quartz et d'argile (muscovite, kaolinite et smectite/illite).

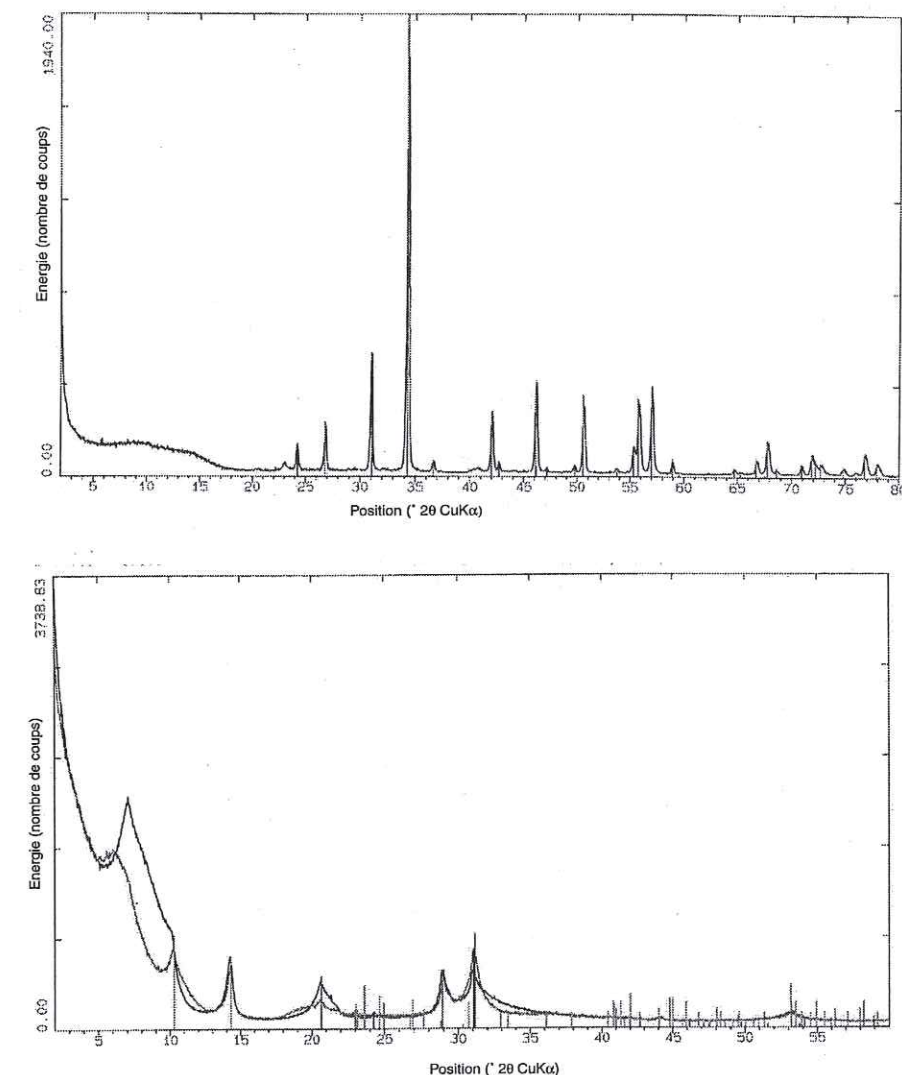


Figure 5.18 : Spectres de diffraction de rayons X des sédiments du fond du lac. (a) la fraction totale : spectres dominés par ceux de la calcite et du quartz. (b) la fraction fine < 2  $\mu$ m : pics supplémentaires correspondant à la muscovite, la kaolinite et à des interstratifiés smectite/illite.

### 5.3.2.3 Bilan hydrique

- Précipitation :

La station météo représentative du lac de Chalain est située à Clairvaux-les-lac (altitude: 510 m). Elle donne une hauteur cumulée annuelle des précipitations de 1550 mm en moyenne pour les années de 1961 à 1981.



- Affluents :

La zone des plateaux, constituée par des épaisses formations calcaires du plateau de Champagnole, est dépourvue de réseau hydrographique superficiel : la totalité des circulations est souterraine. Le lac est principalement alimenté de sources sous-lacustres.

Le lac est alimenté aussi par les ruisseaux du Moulin, des Canes et de Fontenu (situés à l'extrémité Est, au fond de la reculée de Chalain). Il reçoit également sur sa rive méridionale, les ruisseaux de Fontaine Froide et celui de la combe Verne issus d'une zone humide en bordure de la route de Doucier et des apports modestes des ruisseaux drainant les prairies et les marais de la rive occidentale.

Il existe aussi une communication souterraine entre la source du ruisseau du moulin et les deux lacs des alentours : Narlay et Vernois (Figure 5.15).

- Emissaire :

L'ancien émissaire du lac, le ruisseau le Bief de l'Œuf, est court-circuité depuis 1904, début de l'exploitation hydroélectrique des eaux du lac. Depuis cette date, les eaux empruntent une conduite souterraine dont l'entrée est située à la pointe Nord-Ouest du plan d'eau et alimentent l'usine EDF installée en bordure de l'Ain. Une partie est déversée, lors des très hautes eaux, dans le cours naturel du Bief de l'Œuf, grâce à un déversoir.

En considérant ces différents apports et écoulements, le temps de séjour moyen de l'eau dans le lac en 1984 est de 10 à 11 mois (volume du lac = 44 m<sup>3</sup>, volume écoulé en 1984 = 49 m<sup>3</sup> ; DRASS\_FRANCHE-COMTE, 1996). Le site archéologique immergé a donc une hydrologie relativement stable.

#### 5.3.2.4 Occupation des sols du bassin versant et risques de pollution

Sur le bassin versant du lac, la population permanente est excessivement réduite : elle représente 300 habitants en 1986. En revanche, la population saisonnière estivale peut être estimée, au maximum de fréquentation à 10000 en 1986, réparties dans les trois zones principales situées en bordure immédiate du lac (DRASS\_FRANCHE-COMTE, 1996).

La forêt (résineux et feuillus) domine le bassin versant (60 % de la surface). La prairie (10 %) arrive en seconde position : les secteurs voués à l'agriculture sont peu étendus et localisés autour des villages ainsi qu'à l'extrémité occidentale. Plus de la moitié de la surface agricole utilisée reste en herbe, l'élevage de bovins constituant l'activité prépondérante.

Les eaux usées et l'assainissement sont régis collectivement depuis 1996 pour les communes aux alentours du lac. La station d'épuration rejette les eaux usées traitées dans le Bief d'Œuf. En 1996-1997, une coopérative fromagère, sur la commune de Doucier, ne traitait pas ses effluents, seul le sérum était récupéré (DRASS\_FRANCHE-COMTE, 1996).

### 5.3.3 CAMPAGNE DE PRELEVEMENT

Nous avons effectué le début de la campagne d'échantillonnage en septembre 1998. L'eau était à 10°C, la profondeur était de 10 m. Le sédiment, sur ce site, au fond du lac est formé d'une couche archéologique prise entre deux couches de craie. A l'endroit où nous réalisons cette étude, la couche archéologique affleure au fond du lac (Figure 5.20). La campagne a consisté à prélever la concentration ionique de l'eau porale, des sédiments et des ossements. Pour effectuer ce travail au fond du lac, un plongeur nous est venu en aide.

Nous avons collecté l'eau porale à l'aide de "peepers". Les "peepers" sont des plaques en PVC avec des loges disposées chaque centimètre, ces cavités sont recouvertes d'une membrane biologiquement et chimiquement inerte (Figure 5.19). Les "peepers" ont été préalablement lavés à l'acide, rincés, immergés dans un bain d'eau déionisée et dégazée par un bullage d'argon. Ils sont emmenés dans leur bac d'eau bidistillée en bateau au dessus du site. Et rapidement ils sont plantés dans les sédiments, dans les couches archéologiques et dans la craie (Figure 5.20). Les "peepers" séjournent un mois dans les sédiments, afin d'assurer l'établissement de l'équilibre ionique entre l'eau des cavités et l'eau porale des sédiments. Ils sont ensuite retirés et remontés dans des sacs en plastique contenant l'eau du lac en profondeur. Lors de cette phase le risque de transfert d'oxygène atmosphérique vers les eaux anoxiques du peeper est important. Il s'agit de prélever rapidement afin d'éviter l'oxydation de certains éléments comme le fer ferreux, le sulfure ..., et de modifier la spéciation du milieu. Le contenu des loges est prélevé à l'aide de seringues. Nous avons rassemblé l'eau de quatre loges voisines pour obtenir un volume de 16 mL. La résolution d'analyse de l'eau porale présente dans les sédiments est donc de 2 cm. Ces 16 mL sont redistribués dans des flacons subissant des ajouts différents suivant leur analyse future.

Parallèlement, des ossements archéologiques et des sédiments ont été prélevés sur le site, ils sont introduits au fond du lac dans des sacs en plastique.

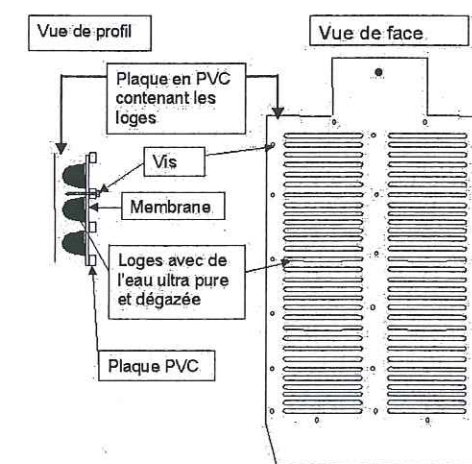


Figure 5.19 : Schéma des "peepers" utilisés pour prélever la concentration ionique de l'eau porale des sédiments.



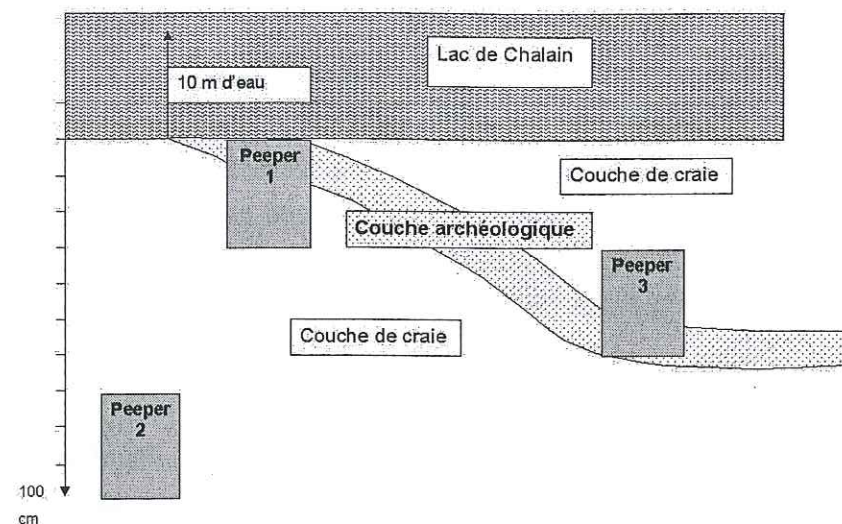


Figure 5.20 : Schéma de la station archéologique subaquatique et emplacement des "peepers".

#### 5.3.4 TECHNIQUE D'ANALYSE

##### 5.3.4.1 Analyse sur le terrain

Pour éviter toute contamination par l'oxygène, le fer ferreux a été immédiatement dosé par colorimétrie après complexation par orthophénantroline. L'intensité de l'adsorbance est mesurée à 520 nm sur un spectromètre portable Hach DR2010 (JEFFREY et al., 1989).

Le pH et le potentiel d'oxydoréduction ont été aussi mesurés instantanément. Une mesure directe du potentiel redox Eh est obtenue en utilisant une électrode Bioblock 14 402. L'électrode est placée en contact direct avec l'eau porale et le potentiel est enregistré en mV. La valeur réelle du potentiel est obtenue en faisant une correction. Pour cela nous avons utilisé la procédure Zobell (GARELLS and CHRIST, 1965) qui consiste à mesurer le potentiel d'une solution contenant  $\text{KCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{ } 1/300 \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{ } 1/300 \text{ mol L}^{-1}$  de potentiel standard connu,  $E^\circ = 430 \text{ mV}$ . Pour la mesure de l'acido-basicité, nous nous sommes servis d'un pH-mètre WTW pH 197, calibré aussi avant et après les mesures à l'aide de solutions tampons (tritisol Merk).

##### 5.3.4.2 Analyse de l'eau en laboratoire

Un échantillon de 4 mL a été gardé pour l'analyse des anions : chlorures, nitrates et sulfates, par électrophorèse capillaire (Water Capillary Ion Analyser Millipore). Cette méthode trie les ions sous l'action d'un champ électrique au sein d'un électrolyte.

Une autre partie de l'échantillon (9 mL) a été acidifiée avec de l'acide nitrique lors du prélèvement, pour éviter des précipitations, en vue d'analyser les éléments Ca, Cu, Fe, Mg,

Mn, Pb, Si, Sr, Al et P à l'aide de spectroscopie d'émission atomique associée à une source plasma couplée par induction (ICP-AES, Perkin-Elmer Optima). Ces analyses ont été réalisées au C2RMF, nous obtenons des concentrations totales de ces éléments.

##### 5.3.4.3 Analyse des sédiments

Proches des trois peepers, des échantillons de sédiments ont été recueillis. Pour acquérir une connaissance du milieu, le solide sédimentaire a été caractérisé en analysant sa minéralogie et sa composition élémentaire.

La teneur en carbone organique total a été analysée par le Laboratoire de l'INRA d'Analyses de Sols (Arras). La teneur a été déterminée par spectrométrie colorimétrique, après oxydation dans un milieu sulfochromique.

La minéralogie des particules présentes dans les sédiments prélevés sur le site subaquatique a été déterminée par la diffraction des rayons X (Siemens D 501, diffractomètre de poudre avec un monochromateur arrière, radiation :  $\text{CoK}\alpha$ , 40 kV, 37.5 mA). Les échantillons ont été déshydratés dans un lyophilisateur, puis réduits en poudre. Avec cette poudre, nous obtenons un spectre de la minéralogie totale réalisé entre 0 et 80° de 2 $\theta$  avec 0.04 degré par pas et 6 secondes par temps de comptage. Pour déterminer la minéralogie de la fraction argileuse (< 2  $\mu\text{m}$ ), nous avons préalablement enlevé de la poudre lyophilisée, la calcite et la matière organique, par lavage à l'acide (pH = 5) puis à l'eau oxygénée respectivement. Par centrifugation, nous avons recueilli la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  (MOORE and REYNOLDS, 1989). A la fin nous obtenons une suspension qui est déposée sur une lame et séchée à l'air libre. Les spectres ont été réalisés entre 0 et 60° de 2 $\theta$  avec les paramètres : 0.04 degré par pas et 6 secondes par temps de comptage. Pour différencier les pics d'argile, les lames ont été placées dans une ambiance de glycol, les argiles qui ont des distances interfoliaires importantes, gonflent et les pics du spectre se déplacent comme ceux des smectites.

D'autre part une analyse élémentaire des sédiments a été réalisée à l'aide de la fluorescence X.

##### 5.3.4.4 Analyse des ossements

Pour pouvoir évaluer l'état de conservation d'un matériel osseux complexe et très hétérogène et interpréter les résultats obtenus d'une manière fiable, il est indispensable d'acquérir sur le même objet des informations quantitatives concernant sa composition et la spéciation des éléments, sa cristallinité et la morphologie de ses phases cristallines. Ces analyses des ossements ont été réalisées par Ina Reiche. Les différentes techniques sont détaillées dans sa thèse (REICHE, 2000).



L'analyse élémentaire a été obtenue par spectroscopie de rayons X et gamma induits par un faisceau de protons (PIXE/PIGE) à l'aide de l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire (AGLAE) du C2RMF. Cette technique permet aussi de mettre en évidence la répartition spatiale des éléments grâce à la réalisation de profils de concentration ou de cartographie. Les coupes transversales des ossements sont réalisées de l'extérieur de l'os vers l'intérieur vers le canal médullaire Figure 5.21. Quand le profil de concentration a la forme d'un "U", il indique un enrichissement de l'os à partir du périoste et du canal.

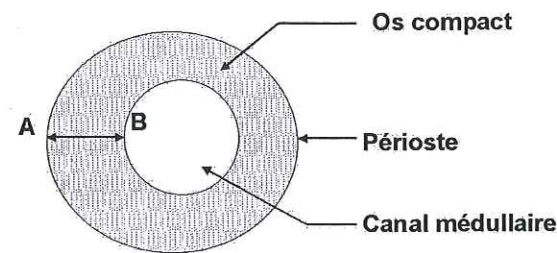


Figure 5.21 : Coupe transversale de l'os, le profil est réalisé de A vers B

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) couplée à un système d'analyse par spectroscopie de rayons X, dispersive en énergie a été utilisée pour observer et analyser les inclusions précipitées dans la matrice osseuse lors de l'altération. Cette technique permet de différencier les éléments adsorbés ou substitués dans l'apatite osseuse des espèces chimiques à l'état d'inclusion, sans toutefois permettre la détection d'éléments traces.

L'analyse élémentaire a été complétée par l'utilisation de la microsonde de Castaing, qui permet de détecter de manière quantitative les éléments légers, en particulier l'azote, qui est associé à la matière organique.

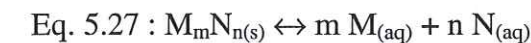
Nous nous sommes très fortement intéressés à la cristallinité des échantillons. La petite taille des cristaux contenus dans les vestiges osseux rend cette détermination difficile. La seule méthode permettant d'analyser directement la structure des monocristaux de taille nanométrique est la microscopie électronique à transmission (abrégée avec le sigle en anglais TEM). Cette technique est utilisée en complément de la diffraction des rayons X (XDR) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), méthode permettant l'analyse structurale et moléculaire des échantillons d'une manière globale. Grâce à cette nouvelle approche couplée, il est possible de révéler les modifications cristallines des vestiges osseux au cours de la diagenèse avec plus de précision.

Les caractéristiques physiques des matériaux, telles que la porosité et la surface spécifique, ont été déterminées pour les différents ossements par la méthode d'adsorption d'azote.

### 5.3.5 EXPLOITATIONS DES RESULTATS

La composition de la phase liquide représente l'aboutissement des interactions entre l'eau et les phases minérales solides des roches et des ossements. La dissolution et la précipitation des phases solides jouent un rôle décisif, particulièrement pour la régulation des éléments majeurs comme le calcium, les carbonates, les phosphates, les silicates... La solubilité des minéraux correspondants détermine alors les concentrations en éléments dissous possibles dans l'eau. Nous sommes amenés à nous poser les questions :

- Quels équilibres de solubilité contrôlent la composition des eaux naturelles ? La solubilité d'une phase solide  $M_mN_{n(s)}$  peut être généralisée par la réaction :



Avec la constante de solubilité :

$$\text{Eq. 5.28 : } K_s = (M_{(aq)})^m (N_{(aq)})^n$$

où (M) et (N) sont des activités

- Dans quelles conditions une phase solide est elle sur ou sous- saturée par rapport à sa solubilité à l'équilibre ?

Pour contrôler si une eau en contact avec une phase solide est sur ou sous- saturée, on peut comparer le produit des activités déterminées expérimentalement (le produit ionique des activités, IAP en anglais) avec la constante thermodynamique associée.

$$\text{Eq. 5.29 : } \text{IAP} = (M_{(aq)})^m_{\text{exp}} (N_{(aq)})^n_{\text{exp}}$$

On a alors :

$\text{IAP} = K_s$ , s'il y a équilibre

$\text{IAP} > K_s$ , si la phase liquide est sursaturée

$\text{IAP} < K_s$ , si la phase liquide est sous-saturée

Pour répondre à ces questions, nous devons calculer les activités pour chaque espèce, sachant que nous avons expérimentalement la concentration totale de différents éléments. Pour chaque élément nous avons observé quelles étaient les espèces majoritaires qu'il fallait prendre en compte. Comment sont définies les activités (SIGG et al., 2000) ? La théorie des solutions idéales suppose qu'il n'existe pas d'interactions entre les différentes espèces en solution. Les électrolytes réels ne se comportent en général pas de manière idéale. Il existe différentes interactions entre les espèces en solution : effets électrostatiques, liaisons covalentes, interactions de Van der Waals et effets d'exclusion du volume lorsque les concentrations sont élevées. Ces effets (principalement électrostatiques) sont pris en compte par l'introduction d'un coefficient d'activité ( $\gamma$ ) sur la concentration :



Eq. 5.30 :  $(Ci) = \gamma_i \cdot [Ci]$  où  $(Ci)$  : l'activité,  $[Ci]$  : la concentration ( $\text{mol L}^{-1}$ ) et  $\gamma_i$  : le coefficient d'activité d'une espèce  $i$

Le coefficient est calculé à l'aide de l'équation de Davies à une température de  $10^\circ\text{C}$  (la température du lac au cours des prélèvements) :

Eq. 5.31 :  $\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 \cdot I \right)$  où  $z_i$  : la charge de l'espèce  $i$ ,  $A = 0.4960$

(APPELO and POSTMA, 1993) et  $I$  la force ionique définie :

Eq. 5.32 :  $I = \frac{1}{2} \cdot \sum Ci \cdot z_i^2$

Pour calculer l'activité de chaque espèce nous avons construit un programme d'itérations sur Excel :

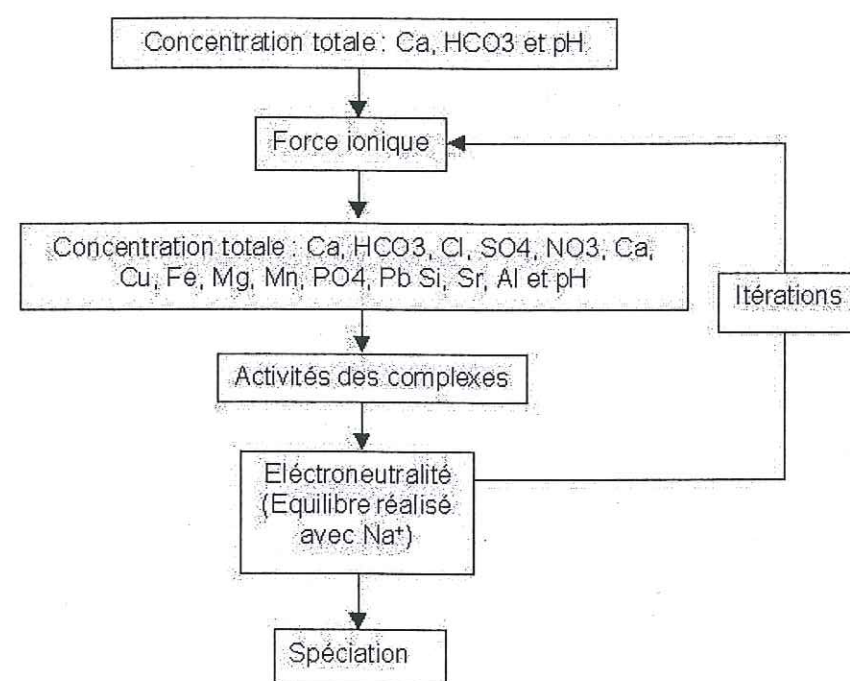


Figure 5.22 : Schéma du calcul par itération pour obtenir la spéciation du milieu.

Le milieu étant principalement composé de craie, nous avons calculé (l'alcalinité n'ayant pas été mesurée) la concentration en carbonates en supposant l'équilibre avec la calcite. Ainsi nous possédons les concentrations totales majeures (calcium, carbonate) et le pH, nous pouvons obtenir une première approximation de la force ionique. Dans la deuxième étape du programme, nous rentrons toutes les concentrations de tous les éléments analysés et calculons l'activité de chaque espèce. L'électroneutralité est calculée puis est équilibrée avec une concentration de sodium. Connaissant la concentration de chaque espèce nous recalculons la force ionique. La boucle de programme est itérée jusqu'à ce que la force ionique varie moins que  $5 \cdot 10^{-4} \%$  par rapport à celle de l'itération précédente.

Ainsi, avec les activités des différentes espèces, nous pouvons déterminer quels minéraux contrôlent le milieu naturel. Alors, avec la connaissance des solubilités des minéraux de phosphate ou d'apatite et l'équilibre des minéraux dans l'eau porale nous pourrions prédire qualitativement les ions étrangers, les précipitations de minéraux et la taille des cristaux (augmentation de la taille quand il y a une sursaturation de l'apatite) dans les os archéologiques en comparaison avec les os modernes.



APPROCHE DE CATIONS SUR LA SURFACE DE  
L'HYDROXYLAPATITE



## 6 APPROCHE DE CATIONS SUR LA SURFACE DE L'HYDROXYLAPATITE

L'approche de l'ion zinc vers la surface de l'hydroxylapatite a été étudiée à l'aide de simulations par dynamique moléculaire. La structure de l'hydroxylapatite a été construite à partir des données cristallographiques (SUDARSANA and YOUNG, 1969). Nous avons placé le volume d'eau à 2.5 Å de la structure de l'apatite parallèlement à la face (001). Le système est d'abord équilibré énergiquement. Quatre ions zinc sont ensuite insérés dans le volume d'eau à proximité de la surface de l'apatite et deux autres à l'intérieur du volume d'eau loin de la surface, servant de référence. Nous allons suivre, pendant 224 ps, vers quel site de l'apatite les quatre ions zinc se rapprochent et comment sont organisées les molécules d'eau, à proximité de la surface minérale ainsi que celles situées autour des ions zinc, à l'aide du Logiciel XPLOR (BRÜNGER, 1987). Les résultats de cette étude sont détaillés dans l'article en préparation intitulé « Molecular Dynamics Simulations of zinc ion aqueous species at the hydroxylapatite/water interface » situé à la fin de ce chapitre.

### 6.1 STRUCTURE DES MOLECULES D'EAU A L'INTERFACE EAU/MINERAL

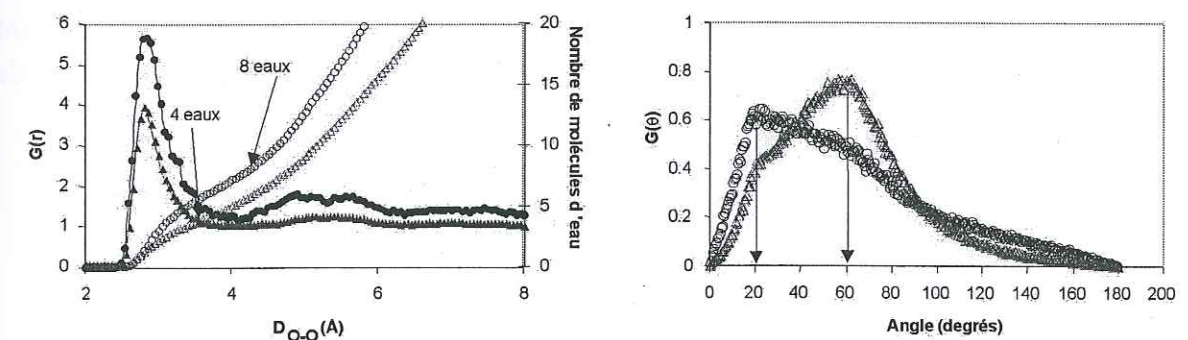


Figure 6.1 : Représentation de la RDF (radial distribution function) et de l'ADF (angular distribution function) pour des molécules d'eau sous aucune influence d'une surface (triangle), organisation tétraédrique, et à l'interface (cercles), organisation compacte.

La configuration de l'eau liquide, sous aucune influence d'une surface, est tétraédrique (une molécule d'eau est entourée de quatre molécules voisines et trois molécules voisines forment un angle de 60°, Figure 6.1). A l'interface eau/minéral, c'est à dire dans les quatre premiers angströms, cet ordre est destructuré. L'organisation de l'eau est beaucoup plus compacte, chaque molécule d'eau a une coordination de 8 et l'angle formé entre trois



molécules voisines est majoritairement de 20° (Figure 6.1). La couche d'eau la plus proche de la surface est fortement liée à l'apatite par un réseau de liaisons hydrogène. Cette organisation de l'eau à l'interface décrit la première étape de l'adsorption de l'eau. L'eau interagit ensuite avec les sites surfaciques de calcium et de phosphate par protonation ou déprotonation (WU et al., 1991).

Les principaux réactifs participant à la dissolution d'un minéral sont, entre autres,  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$  (STUMM and MORGAN, 1996). Cette couche de molécules d'eau en "contact" avec la surface joue donc un rôle important dans la dissolution de l'apatite. De plus, des molécules d'eau, appartenant à la sphère d'hydratation des atomes calcium de surface, sont liées par les liaisons d'hydrogène aux groupes de phosphate. Les molécules peuvent également entraîner une formation de complexes modifiant la solubilité de l'hydroxylapatite, tel  $Ca_2(HPO_4)(H_2O)$  (ROOTARE et al., 1962).

## 6.2 L'APPROCHE DU ZINC DE LA SURFACE DE L'APATITE

Pendant les 224 ps que nous avons simulées, les deux ions zinc présents dans le volume d'eau éloigné de la surface gardent six molécules d'eau dans leur première sphère d'hydratation. Par contre, les ions zinc proches de la surface ont un nombre de coordination variant de 5 à 3. Leur sphère d'hydratation s'ouvre en direction de la surface de l'apatite (Figure 6.2). Un des ions zinc ayant trois molécules d'eau dans sa première sphère d'hydratation, présente également un quatrième atome oxygène dans cette sphère appartenant à des groupes phosphate de la surface de l'apatite. Ainsi les ions zinc forment un complexe de sphère interne en se rapprochant de l'apatite.

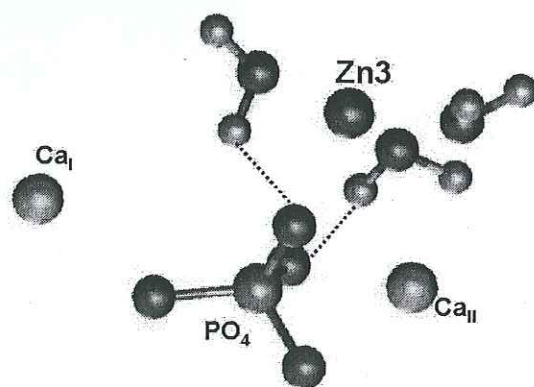


Figure 6.2 : Représentation d'un ion zinc, proche du groupe phosphate, entouré de sa première sphère d'hydratation. Les lignes en pointillé représentent des liaisons d'hydrogène.

Après une durée d'équilibration d'une picoseconde, tous les ions zinc restent à la même distance de la surface de l'apatite, sauf un, nommé par la suite Zn1. Zn1 est à l'origine, proche d'un atome calcium de la surface. Les molécules d'eau présentes autour des atomes de

calcium de la surface font aussi partie de la sphère d'hydratation de Zn1. Cette mise en commun pourrait être l'amorce d'une réaction d'échange cationique entre l'atome calcium et l'ion zinc, échange au cours duquel les molécules d'eau d'hydratation joueraient un rôle de "roulement à bille". La dynamique moléculaire ne permet pas de simuler des réactions chimiques. A partir de 110 ps, la réaction n'ayant pas eu lieu, en raison de la méthode que nous avons employée (dynamique moléculaire et non mécanique quantique), le zinc 1 s'éloigne de l'atome calcium et se rapproche de l'atome phosphore. Tous les ions zinc proches de la surface se trouvent être proches des sites phosphate, des liaisons d'hydrogène se formant entre la sphère de coordination du zinc et les atomes d'oxygène des ions phosphate (Figure 6.2). Cette étude nous montre l'importance des sites de phosphate dans l'adsorption du zinc. La réaction future peut être une formation de complexation (XU et al., 1994) ou/et de précipitation ou/et de coprécipitation (CHEN et al., 1997a; XU et al., 1994).



**Molecular Dynamics Simulations of zinc ion aqueous species  
at the hydroxyapatite/water interface**

Alix Peaudecerf<sup>†</sup>, Alain Porcher<sup>†</sup>, Yves Chapron<sup>‡\*</sup> and Laurent Charlet<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Lab. Géochimie de l'Environnement UJF Grenoble, <sup>†</sup>CABE univ. Genève, <sup>‡</sup>AIED La  
Terrasse



## 1 ABSTRACT

Molecular Dynamics (MD) simulation are used to understand sorption reaction initial step in hydroxylapatite. In some previous work, potentiometric titration and zinc sorption measurements on hydroxylapatite have been carried out under a wide variety of experimental conditions and modelled in terms of cation exchange and surface complexation reactions. Here, we observe the organisation of water molecules near the mineral surface and we follow the physical pathway of a  $\text{Zn}^{2+}$  ion during the course of its approach to the mineral surface, by MD simulations. The interface domain, i.e. the first 3.5 angstrom away from the apatite surface is distinct from the bulk water domain. At the mineral/water interface the water molecule organisation is more compact. Each water molecule has a coordination of 8 instead of 4, and three oxygen atoms belonging to neighbour water molecule form a  $20^\circ$  angle. The system structure is completely modified, in comparison to the initial tetrahedral organisation. We observe at the mineral surface the formation of hydrogen bonds between the water molecules and the surface oxygen atoms.

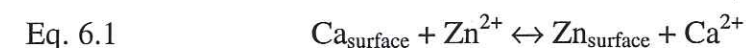
Zinc ions in bulk water have a 6 coordination number. Close to the apatite surface, they loose two or three water molecules, and the ring of hydration water molecules opens toward the apatite. Thus the zinc ion reacts with apatite surface forming an inner-sphere surface complex. If the zinc ion is caught by a potential well at the level of a reactive surface calcium atom, then it approaches near the calcium atom to shave part its hydration sphere with the calcium atom. This leads to a "ball bearing" mechanism which may precede the exchange surface calcium by aqueous zinc. Otherwise, in the majoritary, the zinc ion approach to the structure leads to its complexation with reactive surface phosphate groups, for the future reaction between zinc-apatite. Improved spectroscopic data on apatite/water interface are needed to differentiate the complexation formation and coprecipitation reactions.

## 2 INTRODUCTION

Hydroxylapatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  is the main mineral constituent of dental enamel, tooth and bone. Zinc is often found in association with hydroxylapatite (HAP), both in natural HAP (SOUDRY and NATHAN, 2001), and in archaeological bones (REICHE et al., 1999). It is present in human dental enamel in small amounts (126-276  $\mu\text{g/g}$ ). Surface layer of enamel in human teeth contains 430 to 2100  $\mu\text{g/g}$  zinc (MAYER and FEATHERSTONE, 2000b). This enrichment of tooth enamel with zinc is first natural, via enriched toothpaste in zinc but as been enhanced once sorbed zinc ions were shown to inhibit plaque growth (HARRAP et al., 1983). The high affinity of apatite for zinc ions and other heavy metals have stemmed the development of apatite base engineered barriers to stop the movement of contaminated plumes (including U(VI) in ground waters (MA et al., 1995; TRAINA and LAPERCHÉ, 1999; UFA VENTURES, 1996).

The zinc sorption mechanism has been claimed to involve at least three different mechanisms: cation exchange, surface complexation and coprecipitation. Indeed adsorption *sensu stricto*, is the accumulation of "matter at the interface between the aqueous solution phase and a solid adsorbent without the development of a three-dimensional molecular arrangement" (SPOSITO, 1986). Other sorption mechanisms, such as absorption, precipitation and coprecipitation, imply a three-dimensional redistribution of the sorbate species in the existing sorbent (absorption), or the formation of a new solid phase (surface precipitation, coprecipitation). It is generally agreed that there is a continuum between surface adsorption and incorporation in the solid phase (CHARLET, 1994; WERSIN et al., 1989).

The ion exchange mechanism on hydroxylapatite was first described as the reaction between the ions in solution and the  $\text{Ca}^{2+}$  ions present at the apatite/water interface (MISRA and BOWEN, 1981; SUZUKI et al., 1981). This reaction can be written as follows:

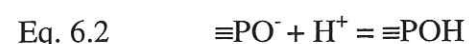


However, the extension of the "cation exchange" concept from clay mineral chemistry to hydroxylapatite chemistry is questionable, since surface HAP Ca atoms are not hydrated ions (or only partially hydrated ions as we shall see further) and cannot be compared with  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ions present in the clay interlayer.

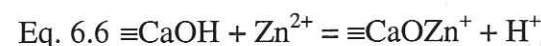
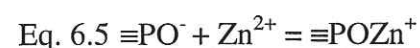
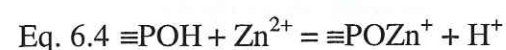


Instead, the HAP surface has got an electric charge which has been measured by means of the particle zeta potential (WU et al., 1991). This charge may be created from two processes (JOLIVET, 1994; MOREL and HERING, 1993): (i) The ions located on the solid surface have a coordination lower than inside the solid. Then these ions on the surface comply their coordinence, by adsorbing water and then dissociating the water molecules, (ii) it exists a chemical potential difference due to the two phases in contact, the solid and the liquid phases. It can be reduced by adsorption and dissociation of water molecules.

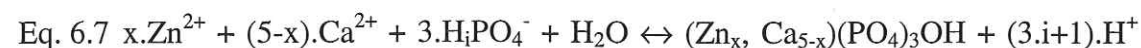
Accordingly, HAP surface charge may arise from the (de)protonation of its surface functional groups, i.e. from phosphate and hydrated calcium groups. These groups have been shown by XPS spectroscopy and standing Wave Spectroscopy to be phosphate groups on the zirconium and thorium phosphate (DROT et al., 1998; DROT et al., 1999) and hydrated calcium groups on the calcite (FENTER et al., 2000b; STIPP and HOCELLA, 1991). With infrared absorption spectroscopy LEGEROS et al. (1978) observe the adsorbed water molecules onto apatite. The surface protonation at fluorapatite surfaces was examined by WU et al. (1991), who proposed the following as dominant reactions for fluoroapatite surface charge development.



where  $\equiv\text{POH}$  and  $\equiv\text{CaOH}$  are hydroxylated surface Ca and P reactive sites respectively. The following surface complexation reactions were proposed for the reaction of  $\text{Zn}^{2+}$  with HAP surface (XU et al., 1994):



Surface precipitation and co-precipitation of  $\text{Zn}^{2+}$  on hydroxylapatite particles were studied by CHEN et al. (1997). Hopeite ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) can precipitate only under very acidic conditions. At pH 5 to 7, XU et al. (1994) did not observe in the IR spectra the presence of hopeite characteristic bands. They could not exclude the co-precipitation of  $\text{Zn}(\text{II})$  into an hydroxylapatite-like solid, following the general reaction:



where  $i = 1$  or  $2$ , depending on pH.

Thus, according to these "macroscopic" studies, three mechanisms could be involved in the sorption of zinc on HAP: cation exchange, surface complexation and precipitation or co-precipitation. None of these mechanisms could be unambiguously differentiated from the other ones. One reaches the limits of macroscopic modelling: when does a zinc ion form a  $\equiv\text{POZn}^+$  complex rather than a  $\equiv\text{CaOZn}^+$  complex. How does the product, in which the zinc atom is at a short distance from the calcium atom and from the phosphate group, differ from a coprecipitated product?

In order to solve these problems a number of spectroscopic studies have been published recently on the sorption of heavy metals on hydroxylapatite (LOWER et al., 1998; MANECKI et al., 2000; MONTEIL-RIVERA et al., 2000; SERY et al., 1996). However these studies can only give an average molecular structure picture of the doped water-HAP interface. In order to study the individual pathway of an ion during its approach to the mineral/water interface, one must use molecular simulations. In these simulations, a group of both solid and liquid molecules with specified interaction laws among each others are allowed to sample the configuration space either essentially at randomly (Monte Carlo simulations, MC) or deterministically according to classical equation of motion (Molecular dynamics simulations, MD). The underlying philosophy of these simulations is to construct (i) a mathematical description of interactions represented as potential functions, and (ii) a manageable system of molecules in order to ascertain the properties of this system.

Until now, no molecular dynamic simulations have been performed on the HAP/water interface, while a number of MC and MD studies have been performed on ions in water (CLEMENTI et al., 1980; RUSTAD and HAY, 1995) and on ions in the vicinity of clay minerals (CHANG et al., 1995; GREATHOUSE and SPOSITO, 1998; HARTZELL et al., 1998). SPOSITO (1984) showed that if the surface clay is charged, the local tetrahedral ordering of water at the mineral surface is preserved. The interlayer water on these phyllosilicates is structurally different from bulk liquid water or water in aqueous solutions, regardless of the overall amount of water present in the phyllosilicate-water mixture. Relatively strong hydrogen bond are formed between interlayer water molecules and the surface oxygen atoms. Previous spectroscopic studies of these stable smectite hydrates, two works with Na-Montmorillonite (CHANG et al., 1995) and Li-Hectorite (GREATHOUSE and SPOSITO, 1998) has been realised by MC and MD simulation. They showed that the nature of the interlayer cation solvation complexes in fact depends critically on the location of negative charge sites within the smectite layers. Inner-sphere surface complexes were observed to be formed exclusively on



tetrahedral charge sites, outer-sphere surface complexes formed on octahedral charge sites. The  $\text{Li}^+$  solvation number in the Hectorite hydrates can vary from two to four (GREATHOUSE and SPOSITO, 1998). CHANG et al. (1995) showed the interface water structure of Na-montmorillonite is less organised than in bulk liquid. Such studies appear not to have been done for the surface water molecules at the HAP/water interface. Water molecules can *a priori* be sorbed on the apatite like on the clay.

In the present work, we study the influence of hydroxyapatite on the organisation of water molecules and on the solvation of Zn near the water/mineral interface. Specifically we followed the physical pathway of a Zinc(II) ion during the course of its approach to the mineral surface using the MD simulation. The force field methodology used in the present apatite work has been applied successfully by HARTZELL et al. (1998). The success of this modelling problem requires accurate interatomic potentials not only for the water hydration but also for the apatite and the zinc cations. The objectives of our study were to examine the competition between adsorbed water molecules and zinc ions, to study the coordination of  $\text{Zn}^{2+}$  cations to the apatite surface and to foresee the possible reaction between zinc cations and apatite.

### 3 METHODS

#### 31 Hydroxylapatite-water-cation model

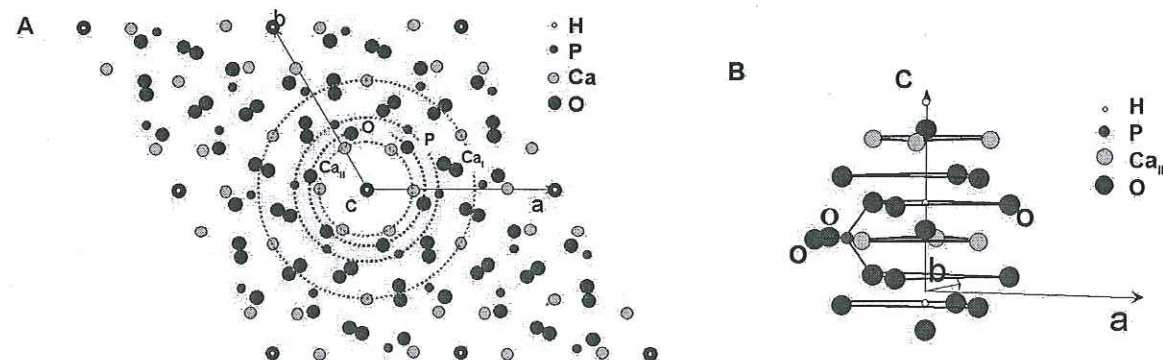


Figure 6.3: Molecular structure of hydroxylapatite viewed A) above the (001) crystallographic plane (4 unit cells are drawn, surrounding a "channel") and B) perpendicular to this plane, along the channel axis.

The initial hydroxylapatite structure ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) has been constructed using crystallographic structure (SUDARSANA and YOUNG, 1969). Apatite, as shown in Figure 6.3, has an hexagonal axis and a symmetry plane perpendicular to c axis (symmetry group:  $P6_3/m$ ). The hexagonal unit cell (four of them are presented in Figure 6.3A) contains two formula units. The structure can be described as a columnar arrangement of  $\text{OH}^-$  ions parallel to the c axis enclosed, at appropriate Ca-OH distances, by two oppositely directed triangles of  $\text{Ca}_{\text{II}}$  atoms which lie in a plane perpendicular to this column and are separated by  $c/2$ , further surrounded at a larger distance by four triangles of O atoms belonging to six neighbouring  $\text{PO}_4$  groups, and at still greater distances surrounded by a triangular array of  $\text{Ca}_{\text{I}}$  atoms. Figure 6.3B is a perspective view of this arrangement. The  $\text{OH}^-$  are thus arranged in column along the c axis of the hexagonal structure and located in the centre of calcium II triangles as in a channel. The  $\text{Ca}_{\text{I}}$  atoms are surrounded by nine O atoms and  $\text{Ca}_{\text{II}}$  are surrounded by seven O atoms. The unit cell dimensions are 9.424 Å, 9.424 Å and 6.879 Å (Figure 6.3). The simulation cell consists of a 56.4 Å x 56.4 Å supercell of a (001) face hydroxylapatite made up of 36 unit cells with 1584 atoms. Hydroxylapatite is treated as ionic crystal, with fixed charged atoms, excepted for hydroxyl ions present on the cleavage surface which were harmonically constrained. The hydroxyls have been chosen to be mobile, because in apatite, they are the more easily exchanged ions, e.g. with Fluor in natural systems (MICHEL et al., 1996). Their movements in the channel can lead to a possible exchange reaction.

A box of water molecules is added in contact with the hydroxylapatite (001) face (Figure 6.3). The water bulk is lozenge shaped with 55 Å sides and 120° angles. We have chosen as zero ordinate plane, the plan integrating the apatite (001) calcium I centres in the interface water-apatite.

The system is submitted to series of short minimisations and dynamics during 15 ps to thermalize all the water box. Once the water molecule structure has reached equilibrium, four water molecules are substituted by zinc ions. These water molecules are chosen to be near the apatite surface. Indeed, in order to observe an eventual pre-reaction step we must place the zinc atoms next to the surface as the transport of ion is in order of nanosecond, i.e. of the order of simulated reaction time (a few hundred picosecond (ps) at the most). The zinc atoms are also located close to surface hydroxyls since they are the only hydroxylapatite atoms allowed to move. The exact location is chosen (i) far from sides and (ii) in symmetrical positions on the surface avoiding side and interaction effects. Two other zinc ions are inserted



into the water bulk. We used these zinc atoms as references with respect to the other zinc ions located close to the hydroxylapatite surface.

### 32 Molecular dynamics simulations

As opposed to widely used spectroscopic techniques, which lead to an average information, molecular dynamic allows to study the trajectories followed by an atom present at the mineral/water interface. The general principles of the molecular dynamics of atoms in liquid phases are described in detail in monographs by ALLEN and TILDESLEY (1987); HEYES (1998) and RAPAPORT (1995).

In the present work, the MD studies were performed using the program XPLOR (BRÜNGER, 1987). Computations have been run with the Linux Redhat 5.2 environment on a classical PC (400 Mhz, RAM 128 MB).

Two dimensional periodic boundary conditions were used, to produce an infinite system. In this method, the simulation cell ( $a = b = 56.4 \text{ \AA}$ ) is replicated periodically in the space so that molecules in a cell interact with each other and with their periodic images. Electrostatic shifting with cut-off of  $20 \text{ \AA}$  was used for a long distance interactions. Then the third non periodic dimension, chosen as more than ten times the cut-off value ( $c = 500 \text{ \AA}$ ) is a space where electrostatic energy cancels each other out. To avoid water molecules to escape the water box, a stochastic boundary potential was imposed on the opposite side of hydroxylapatite.

Parameterisation of the hydroxylapatite force field is based on its structure. As the hydroxylapatite is a solid, all atoms positions are fixed, therefore just the coulomb term (present in the charm/xplor force field) is needed. Full ionic charges have been introduced into the electrostatic term of the force field (HARTZELL et al., 1998). Within the framework of molecular dynamic theory, the movement of water molecules and ions is a function of their atomic interaction parameters, atomic charges, distances and angles. XPLOR software uses the water model TIP3P, its water potential function involves a rigid water monomer that is represented by three interaction sites (JORGENSEN et al., 1983). All intermolecular and interatomic interactions with water (water-water, water-ions) are described by the TIP3P (JORGENSEN et al., 1983). Minimising and dynamising of water spheres around each cation in a water box, permit to adjust the Van der Waals parameters of these cations, like this, the simulated cation coordination, in water box, converge to the experimentally observed results.

The system was treated as a NVE ensemble and required a Verlet algorithm for the integration of Newton's equations of motion. The system temperature is kept constant by a thermal bath which leads to a NVT ensemble, like Langevin system. We observe with statistic verification that the temperature is stabilised within 10-15 ps at 300K. Initial velocities were assigned from Maxwell-Boltzmann distribution. The MD runs were 224 ps in duration. A time step must be chosen inferior to 1 femtosecond (fs), the period of hydrogen bond elongation. To improve the efficiency of the computation increasing the time step to 2 fs, the bonds of hydrogen are constrained with SHAKE algorithm (ALLEN and TILDESLEY, 1987; RYCKAERT et al., 1977). To simulate the mobility of hydroxyl near the hydroxylapatite-water interface we have added an harmonic potential term to the force field (BRÜNGER, 1987). The harmonic constant of  $\text{OH}^-$  was allowed to vary from 0.2 to 200  $\text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$  during the simulation (see Table 6.1).

Table 6.1: Harmonic constants of the surface hydroxyl ion and of the Ca atom close to Zn3, during the simulation.

Number of simulation	Time (ps)	Harmonic constant of OH ( $\text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ )	Harmonic constant of $\text{Ca}_{II}$ ( $\text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ )
1	0-62	20	Fixed
2	62-82	2	Fixed
3	82-106	200	Fixed
4	106-146	0.2	Fixed
5	146-180	0.2	0.2
6	180-208	0.2	0.02
7	203-224	0.02	0.002

### 33 Analysis method

Radial Density Functions (RDF) have been calculated from the trajectories of the MD simulation run. To have smoother RDF the XPLOR program calculates the RDF with averaged atom hydrations. The number of near neighbours linked by coordination forces to this central molecule, i.e. the coordination number, is obtained by integration of the adequate RDF. So the integration of the RDF first peak corresponds to the number of neighbours in the first shell and the abscissa of the top is the averaged distance between the first shell and the central atom.



Angular Distribution Functions (ADF) have been computed with the program Kerubin (PORQUET, 2000). This program permits to analyse a molecular trajectories following different steps described next. An atomic filtering method based on dynamic molecular groups can select atoms for which properties are calculated. This procedure refines analysis and drastically reduces input size. To calculate ADF, three groups I, J, and K of atoms selected are defined by their atomic type. All angles  $ijk$  corresponding to angle between an atom  $i$  of the group I,  $j$  of the group J and  $k$  of the group K are calculated and could be filtered based on the three distances  $ij$ ,  $jk$ , and  $ik$ . Some angles are eliminated if one of these three distances are not in the proposed ranges of values. The population of the other angle values  $G(\theta)$  is calculated by slice of  $1^\circ$  and normalised as percentage of angles values. ADF is providing analysis angles between 3 successive water oxygen atoms ( $0-180^\circ$ ). Two ADFs of water volume is calculated: one with the water molecules on the interface ( $0-4 \text{ \AA}$ ) and the other one with water molecules in the bulk ( $4-25 \text{ \AA}$ ).

As a complement of the RDF, density profile of the water box along  $z$  axis has been computed. A couple of bin width is selected to give a profile representation without aliasing.

With the coordinate output file, we obtain an instantaneous image of molecules. Like this we can compute the atomic distances between atoms at the time  $t$ .

## 4 RESULT

### 4.1 Water structure

The molecular dynamics simulations were extended on 224 ps which is a long time compared to the time scale giving dynamic information related to the vibrationally averaged configuration of water molecules, but is a short time relative to the time required for an ion molecule to diffuse on a nominal distance in liquid water and to obtain a diffusionaly averaged structure (a water molecule diffuses on its own diameter during about 10 ps in water volume without the influence of mineral surface). Then during the simulation we could observe a change in molecules organisation among each other.

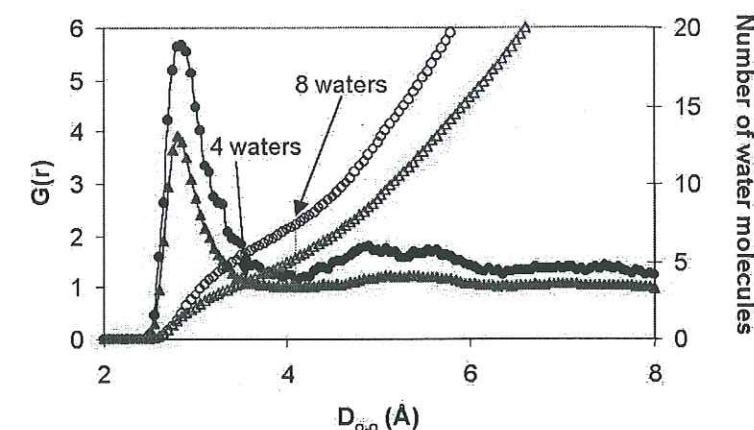


Figure 6.4: RDF of water molecules between 208-220 ps: (i) in water (probability function  $G(r)$ : filled triangles and number of water oxygen neighbours: empty triangles) as a function of distance and (ii) at the water-apatite interface up to  $4 \text{ \AA}$  away from the mineral surface ( $G(r)$ : filled circles and number of water oxygen neighbours: empty circles) as a function of distance. In (i) the coordination is tetrahedral and the distance to the first oxygen atom shell is at  $2.80 \text{ \AA}$  and in (ii) the co-ordination number is 8 and the distance to the first oxygen atom shell is located at  $2.85 \text{ \AA}$ .

To visualise the organisation of water molecules we calculated their RDF (Radial Distribution Function) about a single water molecule oxygen atom. In Figure 6.4 the water RDF is given by the filled triangle symbols. It has been calculated by extracting all water position during the trajectory on 208-220 ps time. From 15 ps same RDF is obtained. Therefore Figure 6.4 represents an average organisation of the water molecules. The average radius of the first neighbour shell is  $2.8 \text{ \AA}$ . The number of water molecules in the different shells (given by empty triangle symbols in Figure 6.4), is four in the first shell, so the average water coordination is tetrahedral. The ADF (Angular Distribution Function) of the 220 ps coordinate is depicted in Figure 6.5. The average angle between the oxygen atoms of three water molecules is  $60^\circ$  and so the coordination is that of a regular tetrahedra. These simulation results correspond to the previous experimental results (MONOSMITH and WALRAFEN, 1984).



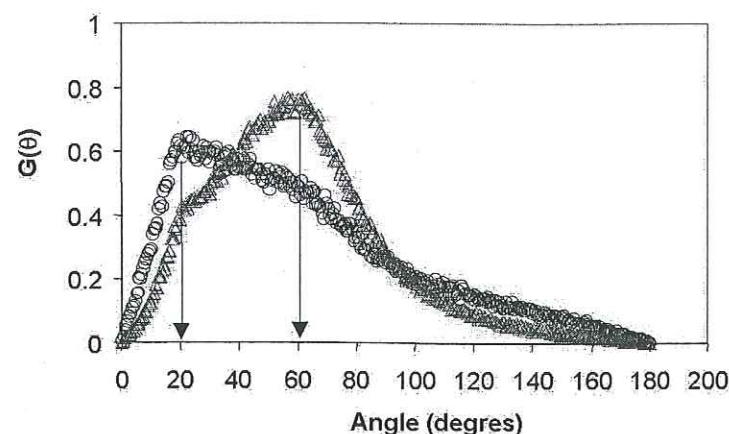


Figure 6.5: Angle distribution function (ADF) between three water molecules at 220 ps: (i) in the water bulk (triangles) and (ii) at the water-apatite interface up to 4 Å from mineral surface (circles). In the bulk the angle is 60°, the regular angle in a tetrahedron whereas at the interface the angle is 20°.

In average the water molecules have a tetrahedral organisation in the bulk. In the following part, we investigate whether this organisation is conserved close to hydroxylapatite mineral surface. The distribution of water molecule density at different distances from the surface of mineral (see Figure 6.6), it is calculated with the different extent of sampling to observe a result which is true in any extent of sampling. The water molecules are distributed irregularly close to the apatite mineral surface. In the first Angstrom next to the apatite ( $\text{Ca}_{\text{II}}$  apatite plane), the density of water is twice as large as in bulk water. Beyond about 3.5 Å from apatite surface the density of water is stable. The average of 50 water molecules RDFs at 208-220 ps, for water molecules located far from the edges and the zinc cations, and between 0 and 4 Å from apatite surface, was calculated (Figure 6.4, filled circle). The first neighbour of water molecules shell contains 8 water molecules at 2.8 Å. The tetrahedral structure found in the bulk is broken with a more dense organisation at the interface field, in good agreement with the density profile describe before.

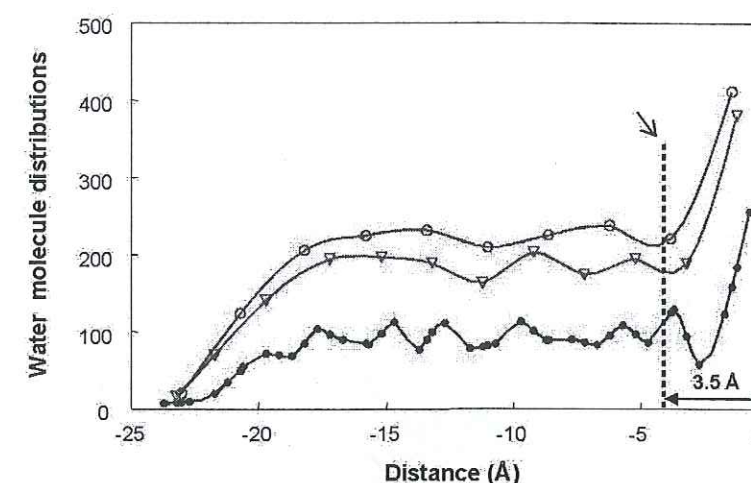


Figure 6.6: Water molecule distributions as function of distance from apatite. Three histograms are realised 10 bins (empty circles), 12 bins (empty triangle) and 24 bins (filled circle). The water layer interface is about 3.5 Å slice (the plane at 0 Å is defined by the plane including the  $\text{Ca}_{\text{I}}$  surface atoms).

To compare the water structure near the surface and in bulk, the structure of water molecules at 220 ps of dynamics simulation have been divided along the z axis in the two part, one part – interface water- between 0 and 4 Å corresponds to condense water molecules on the surface and the second one –bulk water – between 4 to 25 Å corresponds to the rest of water. The ADF for the water angles using filtering distances in the 1.6 Å to 10 Å and is depicted in Figure 6.5. The shape of the ADF is defined mainly by three possible angles values in the tetrahedral structure of the water. In the hexagonal ice structure only three values 35.1°, 59.7° and 109.5° are observed. The ADF yield a flare shape due to the liquid disorder in which oxygen of the water form distorted tetrahedral for the both cases. The bulk water part shows a peak at 60° with a hump at 20°, and the interface part a peak at 20° and a hump at 60° (Figure 6.5). The disorganised water structure becomes the major water structure at the interface part is due to the polarisation of the mineral with an angle distribution showing a peak at 20°, the little fraction of the hump at 60° being the part of water in the non modified tetrahedral structure. To summarise, ADF provides a good representation of the stretched structure of the water organisation in the water interface layer by showing a shrinkage in the angle owing to the polarisation of water molecules at the interface. this information is well correlated with that one of the density profile histogram of the water molecule in the vicinity of the water-mineral interface.



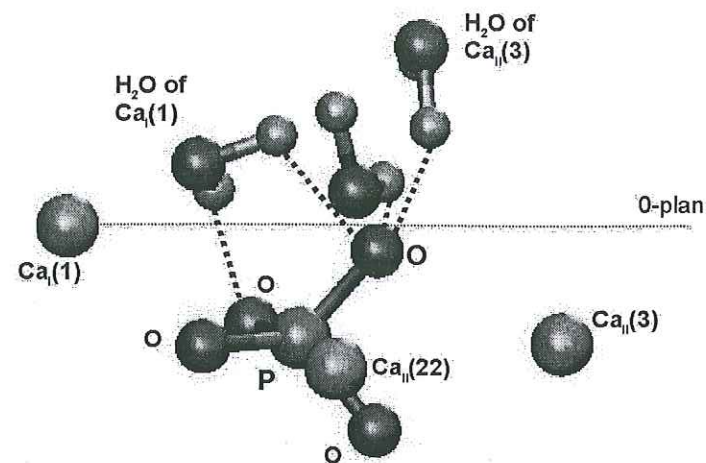


Figure 6.7: Structural environment of a phosphate ion at the apatite/water interface after 158 ps. The nearest surface  $\text{Ca}_I$  and  $\text{Ca}_{II}$  atoms and water molecules are presented. Possible hydrogen bonds are represented with dotted line.

The organisation of water molecule is therefore completely different close to the apatite surface than in the bulk water. In order to understand the link between these water molecules and mineral surface, the structural environment of surface phosphate group was extracted from coordinate out-file of 158 ps. The phosphate group is located at the middle of apatite surface far away from zinc cations. The location of the nearest water molecules is described in Figure 6.7. The distances between hydrogen atoms of water molecules and the oxygen atoms of the phosphate group is less than 2 Å. Therefore phosphate group is linked to water molecules by four hydrogen bonds. One of water molecules exerts two hydrogen bonds and an phosphate oxygen atom participate to three hydrogen bonds. Then the hydrogen bonds which link the apatite oxygen and the water molecules, are numerous.

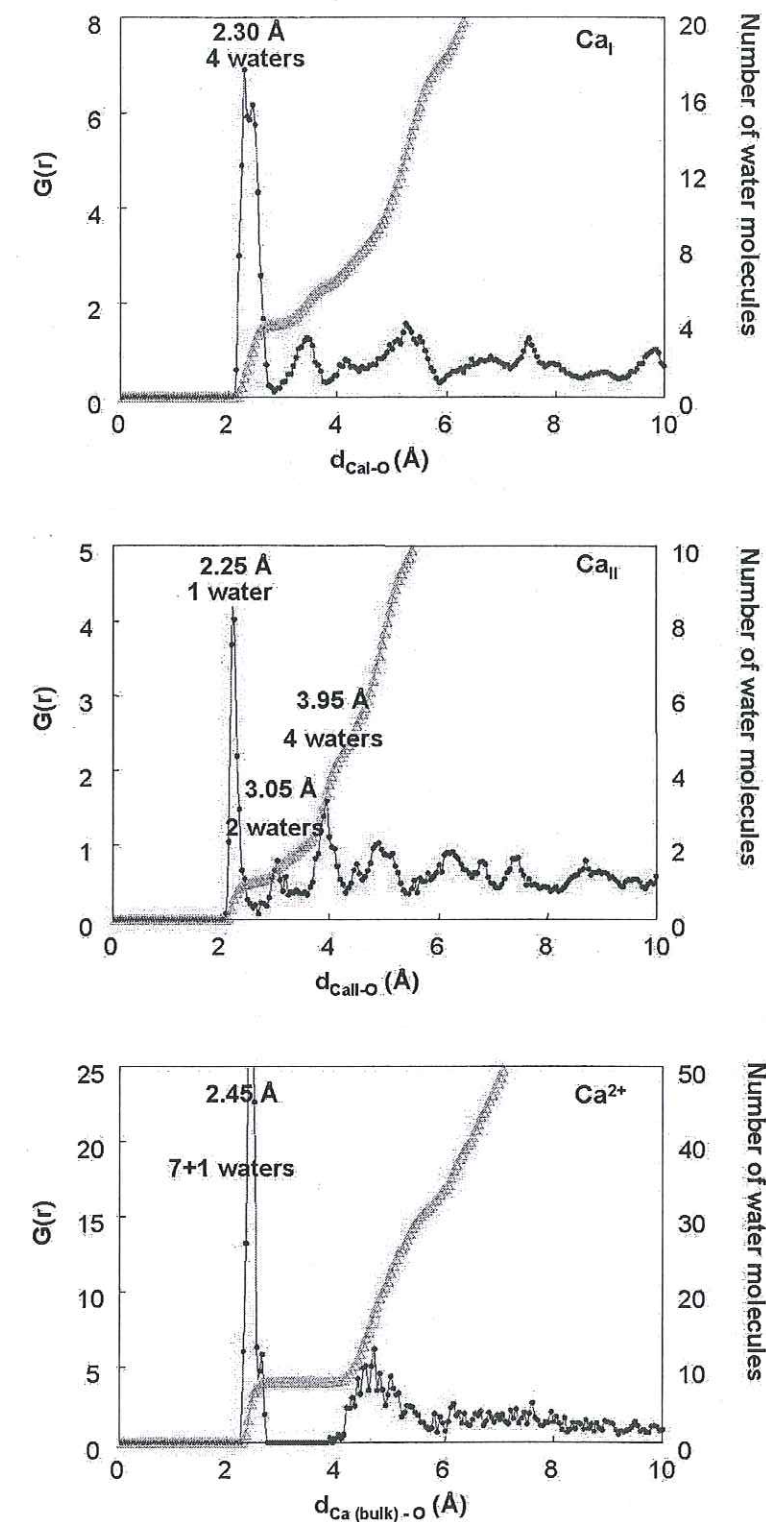


Figure 6.8 : RDF of: (a) apatite  $\text{Ca}_I$  atom at the 0-plane, (b) apatite  $\text{Ca}_{II}$  atom (around of the channel of OH) closest to the apatite surface and (c)  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  cation in water bulk.  $G(r)$ : points and number of water oxygen neighbours: triangles. Calcium atoms are surrounded by four, one and eight water molecules for apatite  $\text{Ca}_I$  atom, apatite  $\text{Ca}_{II}$  atom and water bulk  $\text{Ca}^{2+}$  cation respectively.



Let us now zoom on the organisation of water molecules surrounding the calcium atoms of apatite. On its (001) surface, the apatite structure has two kinds of calcium:  $\text{Ca}_I$  atoms located between two channels and which form the reference "surface plane" and  $\text{Ca}_{II}$  atoms which surround a channel (see section 31). In order to observe the organisation of water molecules about the calcium atoms, two RDF were computed on a 148 ps trajectory, one of each sort of calcium (Figure 6.8). The  $\text{Ca}_I$  atoms located at the apatite crystal surface have the most contact with water molecules (Figure 6.8): they are coordinated to 4 water molecules and to 3 oxygen atoms from the mineral structure. The  $\text{Ca}_{II}$  atoms, on the other hand, are coordinated only to one water molecule (Figure 6.8), the other coordination positions are occupied by atoms which belong to the apatite crystal: 5 oxygen atoms and 1 channel hydroxyl oxygen atom. The calcium atoms at the surface are less coordinated than the calcium atoms in the apatite structure, besides coordination compensation with water is almost provided. The RDF of a calcium atom in water bulk was also calculated (Figure 6.8). The coordination numbers of hydrated calcium ions is experimentally somewhat variable (between 6 and 10) depending the concentration (RICHENS, 1997). The calculated RDF had next the peak at 2.45 Å a small satellite peak, and (KATZ et al., 1996) have already suggest a possible  $\text{Ca}[\text{H}_2\text{O}]_7^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$  coordination by *ab initio* molecular orbital calculations.

In conclusion, the  $\text{Ca}_I$  atoms located on the apatite surface have 4 coordination positions occupied by water molecules while  $\text{Ca}_{II}$  atoms have only coordination position occupied by a 1 water molecules, and the phosphate oxygen atoms have 4 hydrogen bonds with water molecules. In the coordinates output file at 158 ps, two water molecules belonging one to a surface  $\text{Ca}_{II}$  atom hydration shell and other to a surface  $\text{Ca}_I$  atom hydration shell respectively, and linked by hydrogen bonding to a phosphate oxygen atoms are identified (Table 6.2). We remark, it is not the nearest  $\text{Ca}_{II}$  atom to phosphate which is associated to this phenomenon. So the  $\text{Ca}_{II}(3)$  atom (Table 6.2) has its sole water molecules in common with phosphate ion and the  $\text{Ca}_I(1)$  atom shares a water molecule, "bridging water", which has 2 hydrogen bonds with the phosphate ion.

Table 6.2: Calcium atoms to the phosphor atom distance, in absence of ions. Number of water molecules belonging to Ca hydration sphere and linked by hydrogen bonds to phosphate groups.

Calcium name	Distance Ca-P (Å)	Number of water molecules	Number of hydrogen bonds with phosphate ion
$\text{Ca}_{II}(22)$	3.08	no	
$\text{Ca}_{II}(3)$	3.29	1	1
$\text{Ca}_I(1)$	3.50	1	2

### 43 Zinc ion coordination

Just as the organisation of water molecules close to the apatite surface is different that found at 4 Å from, the structural environment around a zinc cation close to the surface, or in the bulk shall now be compared. First the organisation of water molecules will be analysed, and then the distance between zinc atoms and atoms belonging to apatite mineral surface will be calculated. Two zinc cations have been inserted in the water bulk as reference. The Van der Waal parameters of these cations have been computed to verify the experimental condition by EXAFS analysis in liquid phase ((BURGESS, 1988), *i.e.* a first neighbour shell located at 1.94 Å and contains 6 oxygen atoms: the RDF of a zinc atom located in the bulk of water is after 20 ps of simulation indicate coordination to 6 water molecules located at 1.95 Å (Figure 6.9). The same RDF is once again observed during the entire simulation (224 ps).

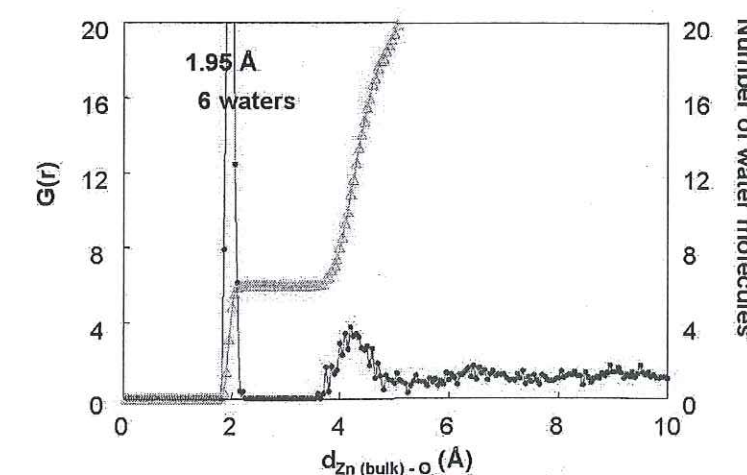


Figure 6.9 : RDF of Zinc ion in the water bulk at 300°K, as a function of distance ( $G(r)$ : full lines and integrated water molecule number present in zinc surrounding up to  $r$ : triangles). The co-ordination is hexagonal, with a first shell at 1.95 Å. The RDF is independent of time after 15 ps equilibration time.





Table 6.3 : Ordinate (in the z-axis) of Zn atoms close to apatite during the simulation.  
This ordinate gives the distance to the Zn-apatite.

Time (ps)	Harmonic constant of OH	Ordinate of Zn1 (Å)	Number of water in the Zn1 first hydration shell	Zn1-OH <sub>2</sub> distance
0	20	-0.725		
1	20	-0.867		
42	20	-0.995	4	1.92
84	200	-0.889	4	1.88
110	0.2	-0.926	4	1.90
128	0.2	-1.379	4	1.90
224	0.02	-1.312	4	1.90

Time (ps)	Harmonic constant of OH	Ordinate of Zn2 (Å)	Number of water in the Zn2 first hydration shell	Zn2-OH <sub>2</sub> distance
0	20	-0.309		
1	20	-1.362		
42	20	-1.205	5	1.90
84	200	-1.338	5	1.90
110	0.2	-1.315	4	1.95
128	0.2	-1.350	4	1.95
224	0.02	-1.346	4	1.90

Time in (ps)	Harmonic constant of OH	Ordinate of Zn3 (Å)	Number of water in the Zn3 first hydration shell	Zn3-OH <sub>2</sub> distance
0	20	-0.586		
1	20	-1.097		
42	20	-1.045	3	1.87
84	200	-0.971	3	1.88
110	0.2	-1.168	3	1.88
128	0.2	-1.199	3	1.9
224	0.02	-1.074	3	1.90

Time (ps)	Harmonic constant of OH	Ordinate of Zn4 (Å)	Number of water in the Zn4 first hydration shell	Zn4-OH <sub>2</sub> distance
0	20	-0.389		
1	20	-1.297		
42	20	-1.349	4	1.90
84	200	-1.319	4	1.90
110	0.2	-1.316	4	1.90
128	0.2	-1.398	4	1.90
224	0.02	-1.404	4	1.90

Four zinc atoms (numbered Zn1 to Zn4) were inserted in the water box at 0.3-0.7 Å from apatite, i.e. from the plane of calcium I centres ((001) face). They are physically too close to apatite atoms, then rapidly (inferior to one picosecond) the ions move until 1 Å away from the mineral surface transiently and remained there later on (Table 6.3). The Zn1 is after 1 ps the nearest ion closest to the apatite surface. It is located 0.9 Å away from apatite reference plane (the Ca<sub>I</sub> plane). In the first 128 ps it moves away from the surface and remains afterwards at 1.379 Å from the surface but its coordination does not change (Figure 6.10 and Table 6.3): it is surrounded by four water molecules at 1.90 Å a distance shorter than  $d_{\text{Zn-O}}$  distance observed in the bulk (1.95 Å) and thus Zn1 has a regular tetrahedral coordination. The Zn 2 at  $t = 1$  ps (and up to 110 ps) is surrounded by 5, instead of 4 for Zn1, water molecules. At longer time, it loses a molecule, as shown in Figure 6.11 with the nearest apatite atoms and the water molecules in its first coordination sphere. The water molecule lost between 110 ps and 224 ps was also part of the Ca<sub>II</sub> atom coordination sphere. So as the zinc ion moves away from the surface, it leaves a water molecule bound to Ca<sub>II</sub>. The Zn 4 ion has a tetrahedral co-ordination and the distance to its first neighbours remains constant and equal to 1.90 Å. The Zn 3 cation differs from the others one during all simulation, holding three water molecules in its first neighbour shell.



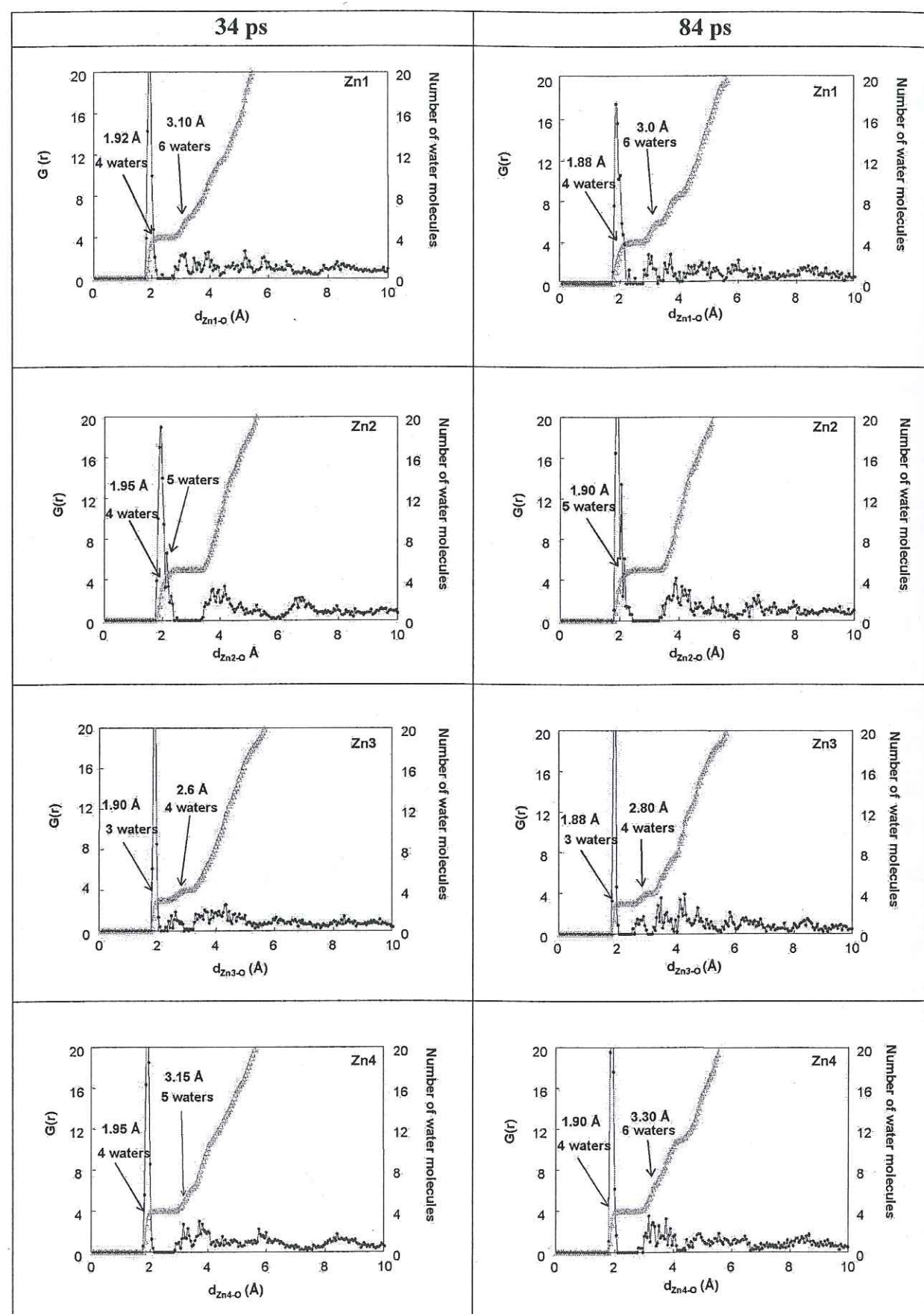


Figure 6.10 : RDF of Zinc ion at the apatite/water at different reaction times (34 ps and 84 ps). The four zinc ions at time 0 ps are positionned different distance from

apatite.  $G(r)$ : diamonds, and number of water oxygen neighbours: triangles. The coordinations with water do not change between the two different times.

#### 43 Zinc ions and apatite atoms

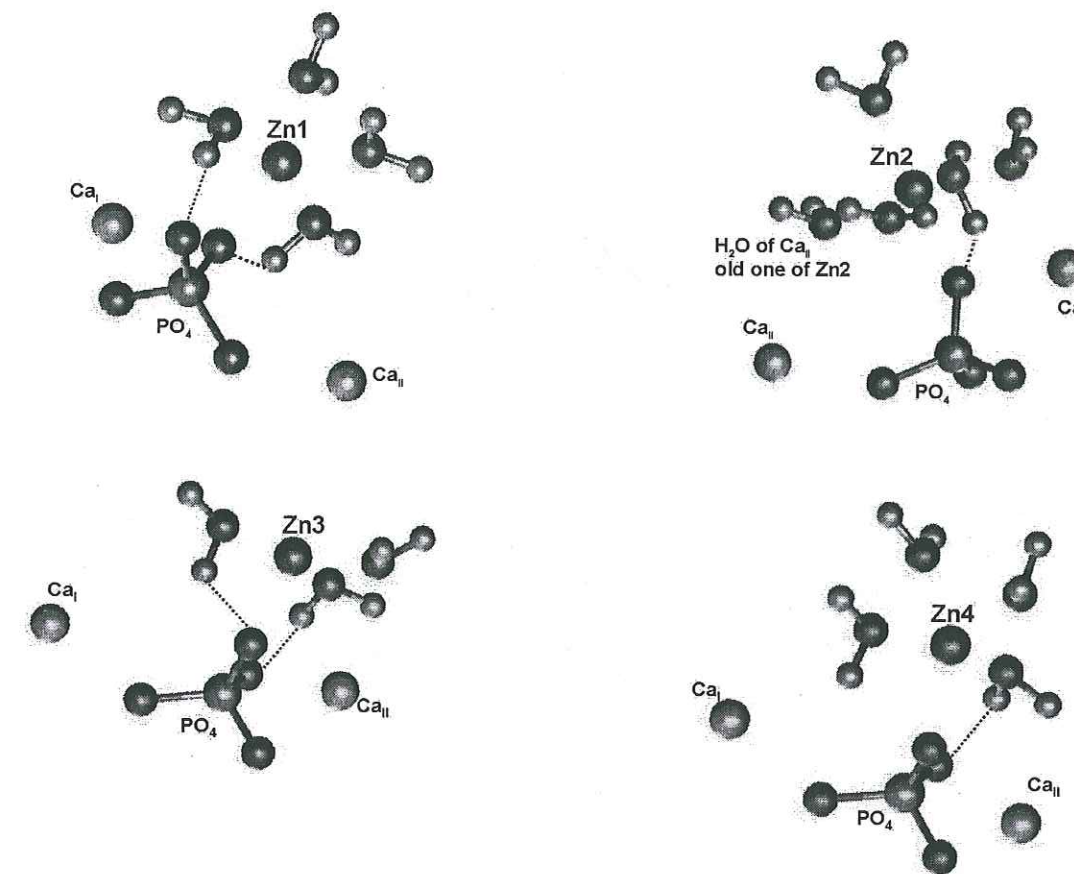


Figure 6.11: Structural environment of the four zinc ions after 192 ps equilibration. The nearest surface  $Ca_I$ ,  $Ca_{II}$ ,  $PO_4$  ions and hydration water molecules are presented. The possible hydrogen bonds are represented with dotted line.

Each zinc cation close to apatite are represented in Figure 6.11 with their water molecules in their first shell coordination, the nearest phosphate,  $Ca_I$  and  $Ca_{II}$  ions at 192 ps of simulation. Close to apatite, the water molecules around the zinc cations have a perturbed polarisability because the water oxygen ions are not in the direction of the zinc ion. Except Zn2 (the furthest zinc ion from apatite) ion which is keeping a well polarised water molecule hydration sphere. The ring of water molecules of zinc ions opens itself close to apatite surface to leave the zinc ion to get in contact with the surface. In the same time, water molecules from the first zinc coordination ions create the hydrogen bonds with the oxygen atoms of phosphate groups. During the performed simulation hydrogen bonds appear and disappeared. Figure



6.12 presents the hydration state around the zinc 3 ion at three times: 180, 184, 188 ps. At 180 ps two hydrogen bonds are created, then the water molecules are linked to the phosphate oxygen atoms, at 184 ps a third hydrogen bond appears, and at 188 ps next the nearest bond to the new bond is vanished.

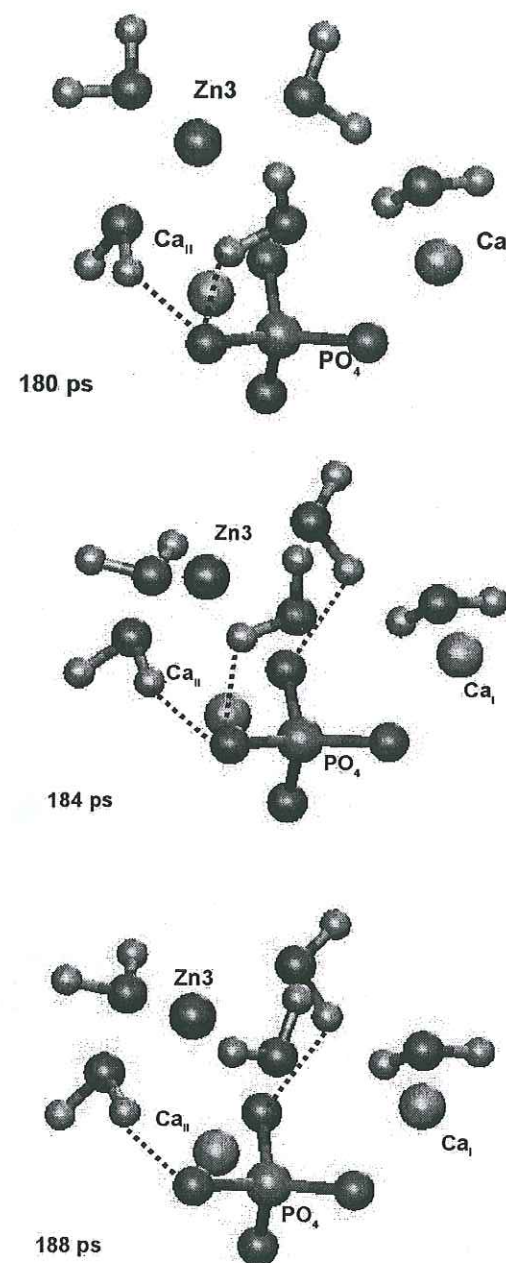


Figure 6.12 : Structural environment of zinc 3 ion at three reaction times (180, 184 and 188 ps). The nearest surface calcium atoms and phosphate ion are drawn, as well as hydration water molecules. The possible hydrogen bonds are represented.

The system is dynamic, but relative to apatite atoms, the movement of zinc ions is not important (Figure 6.13), except initially, when the zinc ions, are inserted originally very close

to the apatite surface move, within 1 ps they move away from the mineral surface atoms (see also Table 6.3) and when after 110 ps the zinc 1 ion moves from  $Ca_{II}$ .

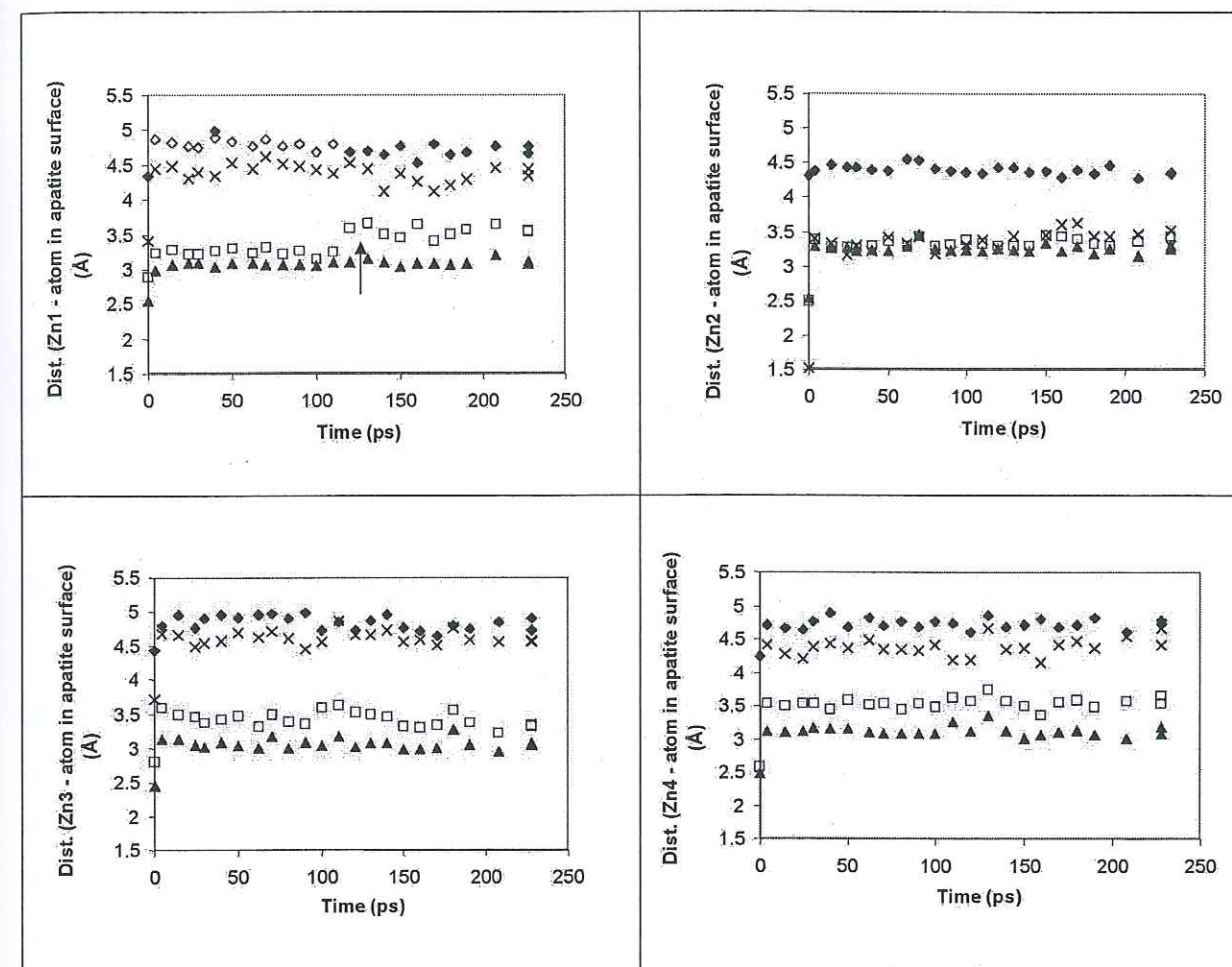


Figure 6.13: Distance between zinc ions and the surface P (triangles),  $Ca_{II}$  (squares), OH (cross) and  $Ca_I$  (diamonds), as a function of reaction time. Filled and empty diamonds correspond to 2 different  $Ca_I$  atoms

The phosphate group ions are from all atoms of apatite, the closest to the four zinc ion ( $d_{Zn-P} \approx 3 \text{ \AA}$ ), with Zn 3 which is slightly nearer and the farther is Zn2 ( $d_{Zn-P} \approx 3.3 \text{ \AA}$ ) (Figure 6.13). In Table 6.4 the distances between the next phosphate oxygen atom and zinc ion at 192 ps, is given. The Zn 3-oxygen distance is small enough ( $d_{Zn3-O_{III}} = 1.91 \text{ \AA}$ ), that this oxygen atom becomes a nearest neighbour of the zinc cation coordination in the place of water oxygen.



Table 6.4 : Surface phosphate oxygene to zinc cation distance at 192 ps

	Zn-O distance (Å)
Zn1-O	1.935
Zn2-O	2.051
Zn3-O	1.910
Zn4-O	1.978

Next to the phosphate oxygen atoms, the calcium atoms and particularly  $\text{Ca}_{\text{II}}$  atoms, are the closest to the Zn ions (Figure 6.13). Indeed, each zinc ion is closer to  $\text{Ca}_{\text{II}}$  atom ( $d_{\text{Zn-CaII}} \approx 3.5 \text{ \AA}$ ) than to  $\text{Ca}_I$  atom ( $d_{\text{Zn-CaI}} \approx 4.8 \text{ \AA}$ ).

After 1 ps, the Zn2 ion stays in equilibrium between  $\text{Ca}_{\text{II}}$ , P, and  $\text{OH}^-$  ions during all the simulation at an 3.2-3.6 Å distance.

As indicated by Table 6.1, the modification of  $\text{OH}^-$  harmonic is not responsible for the variation of distance between zinc ions and the hydroxyl ions. Even though we observe an increased motion of hydroxyls ions as the  $\text{OH}^-$  harmonic restraint is decreased, the result was a move of  $\text{OH}^-$  ions to go deeper into the apatite channel. Releasing the  $\text{Ca}_{\text{II}}$  harmonic restraint near to the Zn3 (at 146 ps), we do not observe a movement of calcium atom. The time scale is in this study (a few tens of a picosecond) not long enough to allow a significant transport to take place.

Table 6.5: Number of water molecules surrounding Zn1 ion and  $\text{Ca}_{\text{II}}$ , at two times: (i) at 100 ps, when the zinc ion is close to the surface calcium atom and (ii) at 192 ps when the zinc ion has gone away from the surface calcium atom.

Water molecule name	Number of hydration shell for Zn	Number of hydration shell for Ca
100 ps	cation	atom
1017	1	2
1595	1	2
710	1	3
1297	1	3
1733	2	1

Water molecule name	Number of hydration shell for Zn	Number of hydration shell for Ca
At 192 ps	cation	atom
1017	1	2
1595	2	2
985	1	>3
710	1	3
1297	1	3
1733	2	1

As noticed previously, the Zn1 ion moves away from  $\text{Ca}_{\text{II}}$  after at 110 ps. To understand the possible mechanisms of interactions between zinc ions and surface calcium atoms, we must focus on the organisation of the water close to the two atoms. The Zn1 cation has 4 water molecules in the first shell, 6 in the second shell (Figure 6.10) and (Figure 6.8) the  $\text{Ca}_{\text{II}}$  ion has 1 water molecule in the first shell, 2 in the second and 6 in the third. The distance between the different water molecules of different shell of coordination and these two ions have been identified at two different times (Table 6.5): (i) at 100 ps when Zn1 is close to  $\text{Ca}_{\text{II}}$  and (ii) at 192 ps when the zinc ion moved away from the calcium atom. When the atoms are close to together, the first shell water molecules do not mixt. The water molecules, belonging to the first shell of an ion, also belong to the second shell of the other ion and to the third shell, if the second is filled, (calcium or zinc respectively). At 192 ps the zinc ion leaves a water molecule, which was belonging to its first shell and to the calcium atom second shell. So the zinc ion did not move with all the solvation molecules, one molecule stayed close to calcium.

## 5 DISCUSSION

The structure of water molecules and coordination of zinc cations are completely different in bulk water and at the mineral/water interface. Similarly the structural environment about a zinc atom is different in the bulk and at the interface. We shall now discuss these differences and then suggest interpretations in terms of initial reaction step during the sorption of zinc ions onto apatite.



Configuration of water molecules at the surface of apatite differs from what exists in the bulk liquid phase. Two domains can be distinguished in the geometrical anisotropy of the system, from the hydroxyapatite crystal to the stochastic boundary of the water volume. The interface domain, i.e. the first four angstroms away from the apatite surface, is distinct from the water bulk domain. At the mineral/water interface the organisation of water molecules is more compact (Figure 6.6), each water molecule has a coordination of 8 (instead 4 in the bulk, Figure 6.4). Three neighbour water molecule oxygen atoms form a mainly  $20^\circ$  angle in average (Figure 6.5). The system is completely modified in comparison with a tetrahedral organisation of water bulk. Both theoretical and experimental studies indicate that the reorientation or restructuration of water at the mineral surface is entropically very unfavourable, since it disrupts the water structure and imposes a new and more ordered structure on the surrounding water molecules (ISRAELACHVILI, 1992). We observe at the surface the formation of hydrogen bonds between the water molecules and the surface oxygen atoms, the oxygen atoms of the phosphate groups (Figure 6.7). This interaction between the apatite surface and the water molecules is strong because when a zinc ion (e.g.  $Zn^{2+}$ ) moves away from the apatite surface, it leaves to the calcium atoms a water molecule which was previously shared between the zinc ion and the surface calcium atom (Figure 6.11 and Figure 6.13). So the attraction of surface calcium atoms for water molecules is stronger than attraction of zinc cation for the same molecule, and due to the strong coulomb field, the water molecules do not leave the apatite surface. The coulomb field and hydrogen bonds lead to less free water molecules than in water bulk. Indeed when the molecule is close to the surface phosphate, the hydrogen atom is directed toward that oxygen atoms and a hydrogen bond is created whereas when a water molecule is nearer a calcium atom, the water oxygen is directed towards the calcium atom (Figure 6.7). So the apatite surface influences the orientation of water molecules. This organisation of water molecules allows a larger density of water close at the apatite surface compared to the bulk. These results are also observed in experimental study with water vapour and minerals (PARKS, 1990) such as silica (ANDERSON, 1965), quartz (PASHLEY and KITCHENER, 1979), hematite (MCCAFFERTY and ZETTMAYER, 1971), clays (FRIPIAT et al., 1982) and the interlayer region in swelling clays (SPOSITO, 1984). Adsorbed water in the first layer is hydrogen atom bonded to surface sites and the next few layers develop a structure with a higher density of hydrogen bonding than in liquid water, perhaps similar to ice. SPOSITO (1984) quantified the liberty of water molecules to reorient themselves

in phyllosilicate interlayers, calculating the dielectric constant of bulk liquid (equal to the ratio of static permittivity to the permittivity of vacuum, the permittivity links the electric field to the induction and the difference between the two permittivity is the proportional coefficient between the electric field and the polarisability) to be about 80, whereas it is 20 about in the interlayer. These depressed values of the dielectric constant show that water molecules on phyllosilicates are less free to reorient themselves along an applied static electric field than the molecules in bulk liquid water. This compacted water molecule volume, in interfacial region, is often described qualitatively with a family of electrical double layer (EDL) theories (BOCKRIS and REDDY, 1977; BROWN, 2001). EDL model describes, among others, the charge of the solid and the decay of electrical potential away from the surface. Recent synchrotron x-ray standing wave (XSW) measurements provide the first direct view of the EDL at the  $TiO_2$ -aqueous solution interface (FENTER et al., 2000a).

Similary, our study describes the water molecules structure, how the water molecule oxygen atoms turn toward calcium atoms and how hydrogen bonds are formed between apatite oxygen atom and water molecule. The subsequent step of the reaction, the hydrolysis of apatite calcium atoms and protonation of surface phosphate ions, is observed by LEGEROS et al. (1978) with infrared absorption spectroscopy. WU et al. (1991) described the protonation and deprotonation of calcium or phosphate sites of the apatite surface with a surface complexation model.

At the interface, we observe also water molecules to be bound both to phosphate oxygen atom and to calcium atoms (both  $Ca_I$  and  $Ca_{II}$  atoms, Table 6.2). Dissolution has been shown to be proceeded by the formation of an activated complex between water molecules (or  $H^+$  or  $OH^-$  ions) and one or two surface reactive groups (STUMM and MORGAN, 1996). The surface coordination with  $H^+$  and  $OH^-$  ions polarises, weakens and tends to break the metal oxygen bonds in the lattice of the surface. When the apatite mineral dissolves, the calcium and phosphate are bound to each other in an activated complex by these water molecules and they could (co)precipitate later on together. GRIFFITH et al. (1978) showed by Transmission Electron Microscopic that apatite has two sites of dissolution, a site along the c axis channel and another one on the (001) face. Dissolution on the first site leads to the formation of the hole and to release of  $Ca_{II}$  atoms. ROOTARE et al. (1962) interpret the non congruent apatite dissolution as a complexation with the hydrolysed phosphate functional groups present at the terminal planes of the crystal. Then the release of ions and the simultaneous formation of  $Ca_2(HPO_4)(H_2O)$  surface complexes, would modify the apparent "solubility" of



hydroxylapatite. By infrared absorption spectroscopy and by X-ray diffraction LEGEROS et al. (1978) observe the water molecules adsorbed onto apatite and the water molecules trapped in the lattice apatite, in substitution for  $\text{PO}_4$  or OH lattice groups. Thus these connections with water molecules between the phosphate,  $\text{Ca}_\text{I}$  and  $\text{Ca}_\text{II}$  atoms could confirm the formation of surface complex as  $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ .

## 52 Zinc approach to apatite surface

The influence of an ion in aqueous solution on the structure of the liquid water can be pictured as a localised perturbation of the tetrahedral configuration. In the region nearest to the ion, water molecule density is high. The primary solvation shell of a cation contains 4-9 water molecules around the cation (BURGESS, 1988).

BURGESS (1988) determined experimentally the Zn primary solvation shell characteristics. He had shown from NMR peak that the shell to be formed of 6 water molecules. The distance between zinc and the six first neighbouring oxygen was determined by EXAFS to be 1.95 Å, and by X-ray diffraction to be 2.08-2.17 Å (BURGESS, 1988; OHTAKI et al., 1976). Using Monte-Carlo techniques and an intermolecular potential function for Zinc(II)/water interactions based on ab-initio calculations, the co-ordination numbers for the first solvation shell are computed to be 6 by fixing the distance to the first shell to be equal 2 Å (CLEMENTI et al., 1980; YONYAI et al., 1991). Thus the co-ordination number of zinc in water is equal to 6 and the distance between the zinc atom and the first solvation shell is between 1.95 and 2.17 Å. These results are used in the present study as a reference to find a good fit of our parameters for zinc in the water bulk. During 224 ps the zinc ions in water bulk keep the 6.00 water molecules around them. However zinc ions, close to the apatite surface have a water coordination inferior to 6.

In a surface complexation reaction, a surface functional group reacts with an aqueous molecule to form a stable unit. Two broad categories of the complexation reactions can be distinguished on structural grounds: if no molecule of the bathing solvent is interposed between the surface functional group and the molecular unit, the complex formed is called an inner-sphere complex. If at least one solvent molecule is interposed it is called an outer-sphere complex (SPOSITO, 1984). If more water molecules are present in between, the ion is present in the "diffuse ion swarm". When zinc ions are at the interface, their co-ordination with water in the first shell decreases from 6 to 4 (except for zinc 3, which has a water co-ordination of

three). So the approach of zinc ions toward the hydroxylapatite mineral surface is followed by a co-ordination change. An inner-sphere surface complex is formed.

After a rapid equilibration, one picoseconde long, the four zinc cations, close to the apatite surface, differ from each other, both in apatite-zinc distance and in water co-ordination number.

Zinc1 ion, which is up to 110 ps the nearest cation from the apatite (Table 6.3), is also the closest zinc ion to  $\text{Ca}_\text{II}$  and phosphate atoms (Figure 6.13). During the simulation it keeps four hydration water molecules around it. The water molecules are well oriented: the oxygen ions are pointing toward the ion (Figure 6.11). The ring of water molecules is facing a phosphate surface reactive group and two hydrogen bonds are built between the phosphate oxygen atoms and the water hydrogen atoms of the zinc first hydration shell molecules. As Zn1 ion gets close to  $\text{Ca}_\text{II}$  surface atom, the two atoms share the second shell hydration water molecules (Table 6.5). In a subsequent step, not shown with molecular dynamic simulations (as involves quantum mechanism), the Zn1 ion and  $\text{Ca}_\text{II}$  atom could react together. The possible reactions between a surface calcium atom and a dissolved zinc ion are (i) a cation exchange reaction, as pointed out by many macroscopic studies (MISRA and BOWEN, 1981; SUZUKI et al., 1981) or (ii) a surface complex formation (XU et al., 1994). The complex formation could involve either  $\equiv\text{POH}$  or  $\equiv\text{CaOH}$  reactive groups (PEAUDECERF et al., in preparation-a). However in the framework of the present molecular dynamic modeling, we cannot measure surface hydrolysis constants and thus the various  $\equiv\text{CaOH}$  species concentrations, as was done on a variety of other mineral surfaces by spectroscopic studies (FENTER et al., 2000b; STIPP and HOCELLA, 1991). Instead, the water molecules shared by two cations in two successive hydration spheres, point to a possible cation exchange mechanism. This exchange mechanism occurs via a "ball bearing" process, i.e. by an exchange between a hydrated cation and the "sorbed" cation, by a sharing of second hydration sphere water molecules. After 110 ps, since in our computation the reaction between the zinc and calcium cations did not take place, the zinc ion moves away from the  $\text{Ca}_\text{II}$  atom, but stays close to the phosphate group due to the two hydrogen bonds formed between the water molecules of the zinc ion hydration and the surface phosphate oxygen atoms.

The Zn2, has initially 5 water molecules in the first shell (Table 6.3). Until 110 ps it is coordinated to 4 water molecules. The zinc ion organisation is a dynamic one. Rapidly at



equilibrium the Zn2 is found at equidistance between phosphorus Ca<sub>II</sub> and hydroxyl surface groups (Figure 6.13). Observing the regular water molecule organisation (Figure 6.11) and the furthest zinc ion to phosphate oxygen (Table 6.4), the Zn2 ion may be the least ready zinc ion to react with apatite.

On another hand, the Zn4 ion may react faster than Zn2 ion, because the ring of hydration water molecules is open toward the phosphate functional group (Figure 6.11). It is nearer to phosphorus atom than to the calcium atoms but it has just only hydrogen bond with group phosphate.

So the readiest zinc ion to react is Zn3, because it has lost a water molecule with regard to other zinc ions (Table 6.3) and its fourth oxygen for a tetrahedral organisation is an oxygen of apatite phosphate (Table 6.4). The organisation of water molecules is completely deformed (see Figure 6.11). It is nearer to phosphorus atom than to calcium atoms. The first shell of zinc cation is also linked to phosphate with two or three hydrogen bonds. The hydrogen bonds are formed and destroyed in a dynamic matter in order to lead toward stable configuration waiting for the reaction between zinc and phosphate.

Thus zinc ions in the water bulk have a 6 coordination number. When they approach the surface of apatite, it loses two water molecules, the ring of hydration water molecules opens toward the apatite. If the zinc ions are caught by a reactive well of calcium, then the zinc ions approach near the calcium atoms to have the hydration sphere of zinc and calcium at near to obtain a "ball bearing" to exchange calcium of apatite with aqueous zinc. Whereas the zinc ions could be trapped by a reactive well of phosphate, the ring of hydration water molecules of zinc open in direction of phosphate, the hydrogen bonds created between water molecules and phosphate oxygen to keep zinc ion close to apatite. When the zinc ion is yet closer to the surface, it loses a water molecule of its coordination ring and a phosphate oxygen takes the place in the coordination, and then the chemical reaction is near. Thus the zinc ions will react with apatite surface forming an inner-sphere surface complex.

For the four zinc ions, the reaction with phosphate is likely. All zinc ions are nearer to phosphate atoms than calcium, it could be depended on the initial condition because the zinc cation are inserted, at random, nearer phosphate atoms than calcium atoms (particularly for Ca<sub>I</sub>) (Figure 6.13). But Zn1 ion, which is near to Ca<sub>II</sub>, moves away from calcium atom to stay

near the phosphate group. Then the priority of reaction with apatite is with the group of phosphate.

Different reactions, described in the literature could take place between zinc ion and phosphate apatite: (i) the complexation formation (XU et al., 1994) and (ii) precipitation or coprecipitation (CHEN et al., 1997a; XU et al., 1994). This approach of zinc onto the oxygen of phosphate looks like the formation of complexation as Eq. 4.6 or Eq. 4.7. Then, the reaction could evolve in precipitation. Actually, STIPP et al. (1992) have studied the cadmium uptake by calcite from aqueous solution using to near-surface sensitive techniques: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low-energy electron diffraction (LEEDS), and Auger electron spectroscopy. These techniques allowed direct observations of structure and bonding environments at the calcite surface. Results indicate that the main processes involved in cadmium uptake by calcite are adsorption and solid-state diffusion into the crystal, which leads eventually to the formation of solid-solution.

## **6 CONCLUSION**

Molecular dynamic simulations have been instrumental to study the organisation of water molecules and the zinc ions in the bulk, and at the hydroxylapatite/water interface.

The interface domain, i.e. the first 4 angstroms layers of water molecules at the apatite/water interface is distinct from the water bulk. At the mineral/water interface the organisation of water molecules is more compact than in the bulk, each water molecule having a coordination of 8 (instead 4 in water bulk), with an angle among three neighbour water molecule oxygen atoms equal to 20° (instead of 60 in water bulk). The system is thus completely modified in comparison with the water bulk organisation. We observe at the surface the formation of hydrogen bonds between the water molecules and the surface oxygen atoms, i.e. the oxygen atoms of the phosphate groups. These strong interactions between water molecules and hydroxylapatite, will lead to the hydroxylapatite of calcium atom and the protonation and deprotonation of calcium or phosphate surface apatite sites. This water molecule layer in "contact" with the apatite surface is responsible of dissolution mechanisms (STUMM and MORGAN, 1996). And when the apatite mineral dissolves, the calcium and



phosphate are bound to each other by these surface water molecules in an activated complex, and the two ions may (co)precipitate together later on as  $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ .

Zinc ions in the water bulk have a 6 coordination number. When they approach the surface of apatite, they lose two or three water molecules. The ring of hydration water molecules opens toward the apatite. Thus zinc ions will react with apatite surface reactive group and will form an inner-sphere surface complex. If zinc ions are caught by a potential reactive well close to surface of calcium atoms, they approach near the calcium atoms to share part of their hydration sphere with that of calcium, to form a "ball bearing" and later onto exchange with surface calcium atom. Zinc ions which are caught by a reactive potential well close by phosphate functional group, open their ring of hydration water molecules in direction of phosphate surface groups. The hydrogen bonds formed between zinc hydration water molecules and phosphate oxygen are keeping zinc the ion close to the apatite mineral surface. As shown by this study of the zinc ion approach to the mineral surface phosphate sites are major sites for the future reaction between zinc ion and apatite mineral surface. It will be, in the future, necessary to differentiate the various reaction mechanisms: i.e. the complex formation and precipitation or coprecipitation. For this purpose spectroscopic methods or quantum mechanic simulations will have to be used.

## 7 REFERENCES

- Allen M. P. and Tildesley D. J. (1987) Computer simulation of liquids. Oxford University Press.
- Anderson J. H. (1965) Calorimetric vs. Infrared measures of Adsorption Bond Strengths on Silica. *Surface Science* 3, 290-291.
- Bockris J. O. M. and Reddy A. K. N. (1977) Modern Electrochemistry. Plenum Publishing Corporation.
- Brown G. E. (2001) How Minerals React with Water. *Sciences* 294, 67-68.
- Brünger A. T. (1987) X-PLOR. Yale University Press.
- Burgess J. (1988) Ions in solution, basic principles of chemical interactions. Ellis Horwood Limited.
- Chang C. F. R., Skipper N. T., and Sposito G. (1995) Computer Simulation of Interlayer Molecular Structure in Sodium Montmorillonite Hydrates. *Langmuir* 11(7), 2734-2741.

- Charlet L. (1994) Reactions at the mineral-water interface. In *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives* (ed. G. B. a. W. Stumm), pp. 273-305. Kluwer Academic Publ.
- Chen X., Wright J. V., Conca J. L., and Peurrung L. M. (1997) Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. *Environmental Science & Technology* 31(3), 624-631.
- Clementi E., Corongiu G., Jönsson B., and Romano S. (1980) Monte Carlo simulations of water clusters around  $\text{Zn}(2+)$  and a linear  $\text{Zn}(2+)\text{CO}_2$  complex. *J. Chem. Phys.* 72(1), 260-263.
- Drot R., Lindecker C., Fourest B., and Simoni E. (1998) Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds. *New J. Chem.*, 1105-1109.
- Drot R., Simoni E., and Denauwer C. (1999) Structural environment of uranium (VI) species sorbed onto  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ : X-ray absorption spectroscopy study. *Comptes rendus de l'academie des sciences. serie IIc*, 111-117.
- Fenter P., Cheng L., Rihs S., Machesky M., Bedzyk M. J., and Sturchio N. C. (2000a) Electrical Double-Layer Structure at the Rutile-Water Interface as Observed in Situ with Small-period X-ray Standing Waves. *Journal of Colloid and Interface Science* 225, 154-165.
- Fenter P., Geissbühler P., DiMasi E., Srajer G., Sorensen L. B., and Sturchio N. C. (2000b) Surface speciation of calcite in situ by high-resolution X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(7), 1221-1228.
- Fripiat J., Cases J., Francois M., and Letellier M. (1982) Thermodynamic and Microdynamic Behavior of Water in Clay Suspensions and Gels. *Journal of Colloid and Interface Science* 89(2), 378-376.
- Greathouse J. and Sposito G. (1998) Monte Carlo and Molecular Dynamics Studies of Interlayer Structure in  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$ -smectites. *Journal of physical Chemistry B* 102(13), 2406-2414.
- Griffith E. N., Katdare A., Fox J. L., and Higuchi W. I. (1978) Transmission Electron Microscopic confirmation of the morphological predictions of the Two-Site Model for Hydroxyapatite Dissolution. *Journal of colloid and Interface Science* 67(2), 331.
- Harrap G. J., Saxton C. A., and Best J. S. (1983) Inhibition of plaque growth by zinc salts. *Journal of periodontal Research* 18, 634-642.
- Hartzell C. J., Cygan R. T., and Nagy K. L. (1998) Molecular Modeling of the Tributyl Phosphate Complex of Europium Nitrate in the Clay Hectorite. *J. Phys. Chem. A* 102, 6722-6729.
- Heyes D. M. (1998) The liquid state Application of molecular simulations.



- Israelachvili J. (1992) Intermolecular and surface forces. Academic Press Limited.
- Jolivet J. P. (1994) De la solution à l'oxyde. InterEditions et CNRS Editions.
- Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., and Madura J. D. (1983) Comparaison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.* 79(2), 926-935.
- Katz A. K., Glusker J. P., Beebe S. A., and Bock C. W. (1996) Calcium Ion Coordination: A Comparison with That of Beryllium, Magnesium, and Zinc. *Journal Am. Chem. Soc.* 118, 5752-5763.
- LeGeros R. Z., Bonel G., and Legros R. (1978) Types of "H<sub>2</sub>O" in human Enamel and in Precipitated Apatites. *Calcified Tissue Research* 26, 111-118.
- Lower S. K., Maurice P. A., Traina S. J., and Carlson E. H. (1998) Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies. *American Mineralogist* 83, 147-158.
- Ma Q. Y., Logan T. J., and Traina S. J. (1995) Lead Immobilization from aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environmental science & Technology* 29(4), 1118-1126.
- Maneck M., Maurice P. A., and Traina S. J. (2000) Uptake of aqueous Pb by Cl(-), F(-), and OH(-) apatites: Mineralogic evidence for nucleation mechanisms. *American Mineralogist* 85, 932-942.
- Mayer I. and Featherstone J. D. B. (2000) Dissolution studies of Zn-containing carbonated hydroxyapatite. *Journal of Crystal Growth* 219, 98-101.
- McCafferty E. and Zettlemoyer A. C. (1971) Adsorption of Water Vapour on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Disc. Farad. Soc. Chem.* 52, 239-254.
- Michel V., Ildefonse P., and Morin G. (1996) Assessment of archaeological bone and dentine preservation from Lazaret Cave (Middle Pleistocene) in France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 126, 109-119.
- Misra D. N. and Bowen R. L. (1981) Interaction of Zinc ions with Hydroxylapatite. In *Adsorption From Aqueous Solutions* (ed. P. H. Tewari), pp. 179-192.
- Monosmith W. B. and Walrafen G. E. (1984) Temperature dependance of the Raman OH-stretching overtone from liquid water. *J. Chem. Phys.*
- Monteil-Rivera F., Fedoroff M., Jeanjean J., Minel L., Barthes M. G., and Dumonceau J. (2000) Sorption of Selenite (SeO<sub>3</sub>(2-)) on Hydroxyapatite: An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science* 221, 291-300.
- Morel F. M. M. and Hering J. G. (1993) Principles and Application of Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc.
- Ohtaki H., Yamaguchi T., and Maeda M. (1976) X-Ray Diffraction Studies of the structures of Hydrated Divalent Transition-Metal Ions in Aqueous Solution. *Bulletin of chemical society of Japan* 49(3), 701-708.
- Parks G. A. (1990) Surface Energy and Adsorption at Mineral-Water Interfaces: An Introduction. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol. 4 (ed. M. F. Hochella and A. F. White).
- Pashley R. M. and Kitchener J. A. (1979) Surfaces Forces in Adsorbed Multilayers of Water on Quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* 71(3), 491-500.
- Peaudecerf A., Charlet L., Martin-Garin A., and Van Cappellen P. (in preparation) Inhibition of hydroxyapatite dissolution by Zn(2+): A stirred flow-through reactor study. in preparation.
- Porquet A. (2000) Kerubin. CABA, University of Geneva.
- Rapaport D. C. (1995) The Art of MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION. The press syndicate of the University of Cambridge.
- Reiche I., Favre-Quattropani L., Calligaro T., Salomon J., Bocherens H., Charlet L., and Menu M. (1999) Trace element composition of archaeological bone and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 656-662.
- Richens. (1997) The Chemistry of Aqua Ions. John Wiley & Sons.
- Rootare H. M., Deitz V. R., and Carpenter F. G. (1962) Solubility product phenomena in hydroxyapatite-water systems. *Journal of Colloid and interface Science* 17, 170-206.
- Rustad J. R. and Hay B. J. (1995) Molecular dynamics simulation of Iron(III) and its hydrolysis products in aqueous solution. *J. Chem. Phys.* 102, 427-431.
- Ryckaert J. P., Ciccotti G., and Berendsen H. J. C. (1977) Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *J. Comp. Phys.* 34, 1331.
- Sery A., Manceau A., and Greaves G. N. (1996) Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist* 81, 864-873.
- Soudry D. and Nathan Y. (2001) Diagenic trends of fluorine concentration in Ngev phosphorites, Israel: implications for carbonate fluorapatite composition during phosphogenesis. *Sedimentology* 48, 723-743.
- Sposito G. (1984) The surface chemistry of soils. Oxford University Press.



- Sposito G. A. (1986) Distinguishing adsorption from surface precipitation. In *Geochemical Process at Mineral Surfaces*, Vol. Symposium Series 323 (ed. J. A. D. a. K. H. Hayes), pp. 217-228. American Chemical Society.
- Stipp S., Hochella M. F., Parks G. A., and Leckie J. O. (1992) Cd<sup>2+</sup> uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1941-1954.
- Stipp S. L. and Hochella M. F. (1991) Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1723-1736.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons.
- Sudarsana K. and Young R. A. (1969) Significant Precision in Crystal Structural Details: Holly Springs Hydroxyapatite. *Acta Crystallographica B* 25, 1534-1543.
- Suzuki T., Hatsushiika T., and Hayarkawa Y. (1981) Synthetic Hydroxapatites Employed as Inorganic Cation-exchangers. *J. chem. Soc., Faraday Trans. 1* 77, 1059-1062.
- Traina S. J. and Laperche V. (1999) Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environment. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3365-3371.
- UFA VENTURES. (1996) Phosphate Induced Metal Stabilization. [http://www.ufaventures.com/ufa\\_ventures/tech-briefs/apatite.html](http://www.ufaventures.com/ufa_ventures/tech-briefs/apatite.html).
- Wersin P., Charlet L., Karthein R., and Stumm W. (1989) From adsorption to precipitation: Sorption of Mn(II) on FeCO<sub>3</sub>(s). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2787-2796.
- Wu L., Forsling W., and Schindler P. W. (1991) Surface Complexation of Calcium minerals in Aqueous Solution 1. Surface Protonation at Fluorapatite-Water Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 147(1), 178-185.
- Xu Y., Schwartz F. W., and Traina S. J. (1994) Sorption of Zn(2+) and Cd(2+) on Hydroxyapatite Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 28(8), 1472-1480.
- Yonyai Y. P., Kokpol S., and Rode B. M. (1991) Zinc ion in water: intermolecular potential with approximate three-body correction and Monte Carlo simulation. *Chemical Physics* 156, 403-412.

## INFLUENCE DES CATIONS SUR LA DISSOLUTION DE L'HYDROXYLAPATITE



## **7 INFLUENCE DES CATIONS SUR LA DISSOLUTION DE L'HYDROXYLAPATITE**

L'étude de la sorption du zinc sur l'apatite et de la dissolution de l'apatite a été réalisée à l'aide d'expériences comportant un réacteur à flux continu ( $V_r = 39$  mL). Dans le réacteur est disposée de l'hydroxylapatite synthétique (15 mg). Une solution de zinc de force ionique  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl et de pH 5.3 circule à travers le réacteur. Pour chaque expérience la concentration de la solution de zinc est modifiée ( $0\text{-}200 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ). A la sortie du réacteur des échantillons sont collectés et le pH est mesuré. L'analyse des concentrations en calcium et en phosphore a permis d'évaluer la dissolution de l'apatite et celle de la concentration en zinc a permis de mesurer la quantité de zinc adsorbée. Ces résultats expérimentaux sont interprétés à l'aide de deux modèles différents : complexation de surface ou Langmuir. Les résultats de cette étude sont détaillés dans l'article en préparation intitulé « Inhibition of hydroxylapatite dissolution by  $\text{Zn}^{2+}$ : A stirred flow-through reactor study. » situé à la fin de ce chapitre.

### **7.1 INTERACTION ENTRE HYDROXYLAPATITE ET SOLUTION DE ZINC**

#### **7.1.1 DISSOLUTION**

- Congruence :

Le rapport Ca/P de l'hydroxylapatite utilisée est de 1.62. Une dissolution congruente est donc indiquée par ce même rapport en sortie de réacteur. En absence de zinc ce rapport n'est pas respecté en début d'expérience (jusqu'à sept volumes de réacteur écoulés) (Figure 7.1). En fin d'expérience la dissolution devient congruente. Les quantités totales de calcium et de phosphate dissous correspondent à un rapport stœchiométrique de 1.62.



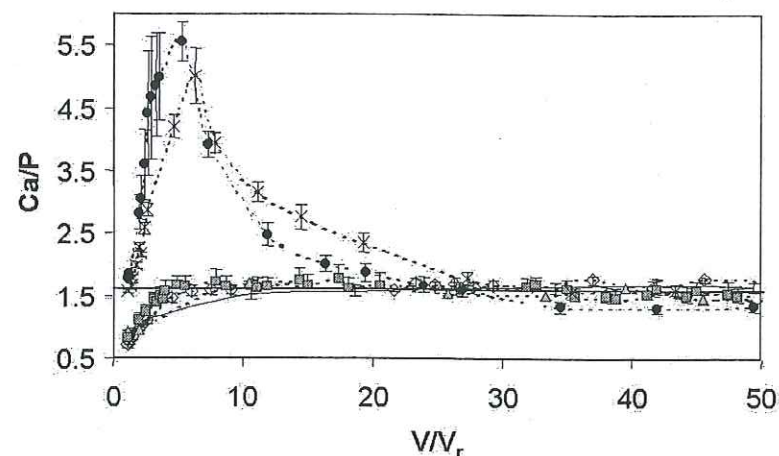


Figure 7.1 : Le rapport Ca/P est représenté en fonction du volume écoulé, pour différentes expériences menées à des concentrations initiales en zinc de  $0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (double croix),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (losanges),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (carrés),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (croix) et  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (ronds). Le rapport correspondant à une dissolution congruente est représenté par une ligne pleine à la valeur 1.62.

Pour les expériences réalisées avec de faibles concentrations entrantes de zinc (jusqu'à  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), les courbes du rapport Ca/P en fonction du volume écoulé sont similaires à celle réalisée en absence de zinc. Par contre pour celles en fortes concentrations de zinc ( $[\text{Zn}]_0 = 100$  à  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), nous observons une forte croissance jusqu'à une valeur du rapport de 5.5 à 5 volumes écoulés, puis la courbe du rapport décroît pour atteindre une valeur proche de la valeur de congruence. Au premier volume écoulé, la concentration en calcium est élevée par rapport à celle de l'expérience en absence de zinc (1.5 fois plus importante), mais elle décroît plus rapidement. Ces pics des courbes Ca/P sont dus à une diminution très rapide de la concentration en phosphore (au premier volume de réacteur écoulé :  $[\text{P}]_1 = 72 \mu\text{mol L}^{-1}$  et  $= 47 \mu\text{mol L}^{-1}$  et au 5 volume :  $[\text{P}]_1 = 23 \mu\text{mol L}^{-1}$  et  $= 4.5 \mu\text{mol L}^{-1}$  pour respectivement  $[\text{Zn}]_0 = 0$  et  $[\text{Zn}]_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$ ).

- Le pH :

La quantité nette de protons est plus difficile à interpréter car elle dépend de différents paramètres : dissolution, complexation avec les phosphates en solution, sorption du zinc et protonation ou déprotonation de la surface et une alimentation continue en protons par le flux d'entrée. Quand la concentration initiale de zinc augmente, nous observons une diminution de la valeur du pH à la sortie du réacteur.

- Vitesse de dissolution :

Quand la concentration en zinc de la solution d'entrée augmente, la vitesse de dissolution de l'apatite diminue, la sorption du zinc inhibe donc la dissolution. Une diminution de 74 % du taux de dissolution est observée pour la concentration en zinc à  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  par rapport à celui observé dans l'expérience sans zinc.

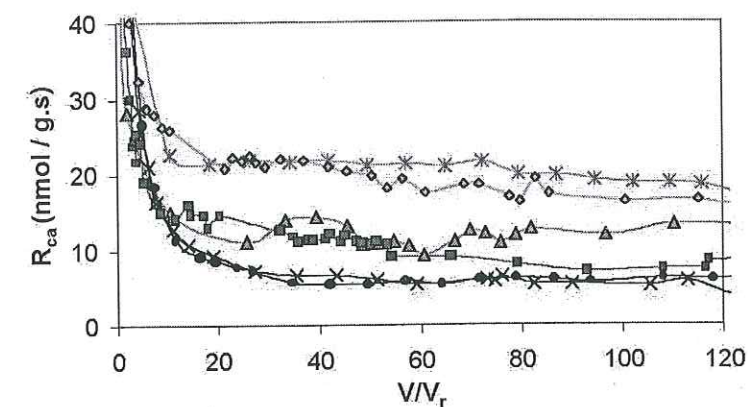


Figure 7.2 : Inhibition de la dissolution de l'apatite par le zinc. La vitesse de dissolution du calcium est représentée en fonction du volume écoulé, pour différentes expériences menées à des concentrations initiales en zinc :  $0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (double croix),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (losanges),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (carrés),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (croix) et  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (ronds).

## 7.1.2 SORPTION

La mesure du zinc adsorbé sur l'apatite, par analyse des courbes de percée, et le calcul de l'excédent de la quantité de calcium libérée vis à vis la dissolution, permettent de mettre en lumière la présence d'échanges cationiques entre le zinc en solution et le calcium de la surface de l'apatite. Ces échanges sont visibles au début de l'expérience (pendant le premier volume écoulé, c'est à dire 45 minutes de contact entre la solution et l'apatite) pour de fortes concentrations totales en zinc ( $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$  de zinc total par masse d'apatite).

La diminution du pH quand la concentration de zinc augmente, peut être due à l'inhibition de l'apatite et/ou à une sorption dépendant du pH. A un volume de réacteur écoulé, pour les fortes concentrations de zinc, le pH en sortie du réacteur est plus faible que celui en entrée. Il y eut donc libération de protons. La dissolution de phosphate est de plus immédiatement inhibée. La formation de complexes de surface est ainsi le principal mécanisme de sorption visible pour l'ensemble des concentrations en zinc étudiées, et pour l'ensemble des temps de réaction. Cette complexation se réalise principalement avec les sites phosphate, comme nous l'avons déjà mis en évidence à l'échelle microscopique.

En conclusion, l'inhibition de la dissolution de l'apatite peut être due au blocage de sites de dissolution bloqués par formation de complexes entre l'ion zinc et les sites de phosphate et/ou à un changement de structure de l'apatite dû aux échanges cationiques Zn-Ca et/ou à des coprécipitations.



## 7.2 INTERPRETATION A L'AIDE DE MODELES

Nous avons interprété les résultats expérimentaux à l'aide de deux modèles : un modèle de Langmuir et un modèle de complexation de surface dans lequel l'adsorption dépend du pH et implique deux sites surfaciques, un site calcium,  $\equiv\text{CaOH}$  et un site phosphate,  $\equiv\text{POH}$ .

Le modèle de Langmuir, permet d'obtenir une quantité maximum de sites de sorption sur l'apatite de  $3.6 \text{ sites nm}^{-2}$  ce qui correspond à 30 % des sites  $\equiv\text{POH}$ , par rapport à la valeur cristallographique (Figure 7.3). Cette valeur est plus faible que celle obtenue en batch ( $4.5 \text{ sites nm}^{-2}$ , XU et al., 1994). La technique de réacteur à flux continu permet en effet de maintenir la concentration des espèces en solution en-dessous des niveaux de saturation par rapport à des phases solides secondaires, qui pourraient avoir précipité dans les travaux précédents menés en réacteur fermé.

Dans le modèle de complexation de surface, les résultats expérimentaux ont été ajustés à l'aide d'un modèle à capacitance constante. Les calculs ont été réalisés par le logiciel Minteq A2 (ALLISON et al., 1991) (Figure 7.3). Nous remarquons que le site phosphate est le groupe fonctionnel principal concernant l'adsorption de zinc sur l'apatite (le logarithme de la constante de complexation obtenu entre ce site et l'ion zinc de 1.25). Ce modèle permet de prendre en compte la totalité des sites de surface, à la différence du modèle de Langmuir qui utilise la quantité maximale de sorption. Notre étude montre que la répartition d'occupation des sites phosphate, quand le zinc adsorbé couvre un maximum de sites ( $0.479 \text{ mmol g}^{-1}$ ), est : 1.1 % de sites protonés  $\equiv\text{POH}$ , 27.0 % de sites bloqués par des ions de zinc  $\equiv\text{POZn}^+$ , et 71.9 % sites libres  $\equiv\text{PO}^-$ . Les derniers pourraient être le lieu de dissolution. En effet le taux de dissolution est une fonction directe de la concentration en sites libres, selon l'équation :

$$\text{Eq. 7.1 : } R_{\text{dis}}^{\text{ST}} = 10^{-1.8} [\equiv\text{PO}^-]^{1.8}$$

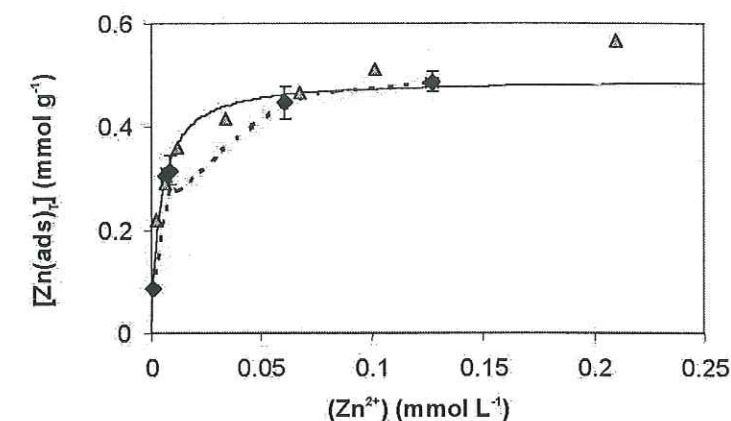


Figure 7.3 : Isotherme d'adsorption du zinc sur l'apatite. Les points expérimentaux (losanges). La courbe du modèle de Langmuir (ligne pleine) est calculée en prenant l'activité du zinc à l'équilibre, calculée avec la concentration de zinc à la fin de la sorption, correspondant à la valeur de l'entrée. Le modèle de complexation de surface (ligne en pointillé) avec le logiciel Minteq A2. Les paramètres du modèle sont :  $[\text{S}]_{\text{tot}} = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\log K_3 = 1.25$  and  $\kappa = 8 \text{ F m}^{-2}$ . Les triangles correspondent à une expérience en réacteur fermé (XU et al., 1994).



**Inhibition of hydroxylapatite dissolution by  $\text{Zn}^{2+}$ :  
A stirred flow-through reactor study.**

A. Peaudecerf<sup>1</sup>, L. Charlet<sup>1,\*</sup>, A. Martin-Garin<sup>2</sup> and P. Van Cappellen<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Environmental Geochemistry Group, OSUG-LGIT, University of Grenoble I, B.P. 53,  
38 041 Grenoble cedex 9, France

<sup>2</sup>

<sup>3</sup> Department of Geochemistry, Faculty of Earth Sciences; Utrecht University, P.O. Box  
80021, 3508 TA Utrecht, The Netherlands

\* Author to whom correspondence should be addressed. *Laurent.Charlet@obs.ujf-  
grenoble.fr*

**To be submitted to  
Geochimica et Cosmochimica Acta**



## 1 ABSTRACT

Removal of zinc from solution and hydroxylapatite dissolution were investigated in stirred flow-through reactor experiment. The flow-through technique allows to maintain aqueous species concentrations below saturation levels with regard to secondary solid phases in order to control the effect of zinc uptake on the dissolution kinetics of apatite.

The flow-through experiments show the occurrence of a cation exchange mechanism between apatite surface calcium ions and aqueous zinc ions in the high initial zinc concentration experiments (from 0.2 mmol g<sup>-1</sup> zinc total moles per apatite mass) at the beginning of the experiment (about 2 hours). However surface complex formation is the principle mechanism visible in all experiment, for any zinc concentrations and during all sorption times especially onto the phosphate sites. On the other hand, as the initial zinc concentration increases the apatite dissolution rate decreases. The zinc sorption inhibits the dissolution by up to 70 % compared to pure apatite dissolution rate.

The experimental results were fitted in two means: Langmuir model and surface complexation model depending on pH. The total site of sorbed zinc calculated using Langmuir isotherm is 3.6 sites nm<sup>-2</sup>. This maximum sorbed zinc concentration of our study corresponds to 30.1 % of surface ≡POH sites, with regard to crystallographic value.

At maximum surface coverage, the phosphate surface reaction site can sorb zinc ions, while some other sites can be dissolution sites.

## 2 INTRODUCTION

Apatite is the most abundant phosphate compound in the earth's crust, in sediments and rocks. It is the main inorganic constituent of bone and teeth. Apatite is used to produce phosphate fertilizers, purify waste waters and confine nuclear wastes. So apatite plays a crucial role both in living organisms and in the environment, a role due in part to its peculiar structure.

Hydroxylapatite, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH (abbreviated as HAP), has a hexagonal symmetry axis parallel to the c axis, and a symmetry plane perpendicular to the c axis (SUDARSANA and YOUNG, 1969). The structure can be described as a columnar arrangement of OH<sup>-</sup> ions parallel to the c axis, surrounded in succession by calcium atoms (called the Ca<sub>II</sub> atoms), phosphate groups and another shell of calcium atoms (called the Ca<sub>I</sub> atoms). Thus in apatite, there are two kinds of structural calcium ions, those located around channels and those far away from the channels.

The apatite chemical composition varies with the environment in which it has been formed. The Ca<sup>2+</sup> cations can be substituted by a variety of ions, such as Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ions, while the PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions can be replaced by CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and MnO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions, and the OH<sup>-</sup> ions by Cl<sup>-</sup> or F<sup>-</sup> ions. These substitutions lead to changes in apatite reactivity and solubility. For instance, carbonate substitution increases apatite solubility (MAYER and FEATHERSTONE, 2000a). On the other hand, sorption of Al(III) and fluoride ions has strong inhibitory effects on the dissolution of HAP (CHRISTOFFERSEN et al., 1994). Such inhibition may play an important role for the biogenic apatites. Archeological bone cutefacts are indeed composed of apatite with large amounts of sorbed/substituted aluminium, nickel, zinc and iron (QUATTROPANI et al., 1999; REICHE et al., 1999).

Apatite minerals are known to react with many transition and heavy metals, metalloids and radionuclides to form secondary phosphate precipitates. Several studies have shown that Pb and U react with orthophosphate released by the dissolution of hydroxylapatite to form highly insoluble Pb or U phosphates (AREY et al., 1999; MA et al., 1995). Thus the uptake of cations or anions by apatite mineral surfaces may involve adsorption, surface precipitation and co-precipitation processes.



In the present paper we investigate the influence of aqueous zinc cation uptake on the dissolution of HAP. To this end, we studied both the adsorption of  $\text{Zn}^{2+}$  and its impact on the dissolution kinetics of hydroxylapatite mineral. We used a stirred flow-reactor to measure the adsorption of  $\text{Zn}(\text{II})$  onto the surface of apatite while avoiding interaction of  $\text{Zn}^{2+}$  with the HAP dissolution products. In this way, the effect of zinc sorption on the HAP dissolution rate could be determined.

### 3 BACKGROUND

#### 31 Sorption

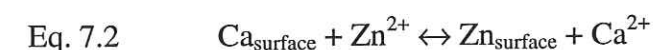
Sorption is defined as the removal of a cation or anion from solution in the presence of particulate matter. Sorption may occur *via* adsorption, absorption, precipitation and co-precipitation. Following SPOSITO (1986), adsorption *sensu stricto* is the accumulation of "matter at the interface between the aqueous solution phase and a solid adsorbent without the development of a three-dimensional molecular arrangement". The other sorption mechanisms imply a three-dimensional redistribution of the sorbate species in the existing sorbent (absorption), or the formation of a new solid phase (surface precipitation, co-precipitation). It is generally agreed that there is a continuum between surface adsorption and incorporation in the solid phase (CHARLET, 1994; WERSIN et al., 1989).

The initial fast sorption of metal cation onto a mineral surface is generally ascribed to reversible adsorption at the interface and hence, is often represented by thermodynamic equilibrium distribution models. The characteristic time scale of metal adsorption on HAP surfaces is typically on the order of minutes (LANGMUIR, 1997; MISRA and BOWEN, 1981). Frequently, adsorption is followed by removal of dissolved cations on time scales varying from hours to days. This process may correspond to surface precipitation, co-precipitation, or also diffusion of the cations into the existing solids. Co-precipitation and solid-state diffusion may lead to the formation of a solid solution. XU and SCHWARTZ (1994) and MANECKI et al. (2000) demonstrated that  $\text{Pb}^{2+}$  ions did rapidly precipitate or co-precipitate with phosphate ions released from hydroxylapatite. An important factor controlling the reversibility of metal sorption and the relative importance of the different sorption mechanisms is the contact time between solid and solution. This points that we need the kinetic descriptions of sorption processes.

### 32 Zinc sorption on HAP

It is known that zinc(II) and other metals strongly sorb onto hydroxylapatite (CHEN et al., 1997b). For divalent metal cations, SUZUKI et al. (1981) proposed the following order of sorption affinity on hydroxylapatite:  $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . This order reflects the relative sizes and electronegativities of the cations.

An ion-exchange mechanism was proposed for the reactions between the cations in solution and  $\text{Ca}^{2+}$  present at the apatite/water interface (SUZUKI et al., 1981). MISRA and BOWEN (1981) observed equal amounts of desorbed  $\text{Ca}^{2+}$  ions and adsorbed  $\text{Zn}^{2+}$  ions, for fast (i.e. a few minute long) reaction of HAP with  $\text{Zn}^{2+}$  present at rather low level concentrations equal to 5 % of the surface site concentration. The cation exchange reaction between aqueous  $\text{Zn}^{2+}$  ions and  $\text{Ca}^{2+}$  ions present at the surface of HAP can be written as follows:



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Zn}_{\text{surface}}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}_{\text{surface}}][\text{Zn}^{2+}]}$$

The reaction exchange constant,  $K_{\text{ex}}$ , can be easily obtained in experiments where the concentration of dissolved calcium ions is buffered, as Eq. 7.2 then simplifies to the Langmuir isotherm equation. The value of  $K_{\text{ex}}$  will be highly dependent on the total surface site density, i.e. on  $[\text{Ca}_{\text{surface}}] + [\text{Zn}_{\text{surface}}]$ . The total site concentration can either be taken equal to the maximum concentration of sorbed zinc, or it can be derived from the crystallographic abundance of  $\text{Ca}^{2+}$  ions on HAP surfaces. The latter approach is complicated by the existence of the two types of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the HAP structure sites. For instance, in experiments with  $\text{Cd}^{2+}$  ions as adsorbate, SERY et al. (1996) and JEANJEAN et al. (1994) showed by EXAFS spectroscopy and XRD, respectively, that  $\text{Cd}^{2+}$  co-precipitation and ion exchange process involve predominantly the  $\text{Ca}_{\text{II}}$  sites.

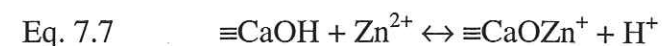
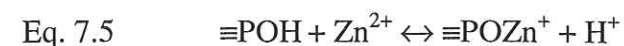
The surface acid-base properties of fluorapatite surfaces were examined by WU et al. (1991), who proposed the following dominant reactions:



where  $\equiv\text{POH}$  and  $\equiv\text{CaOH}$  are hydroxylated surface calcium and phosphate groups. Based on these two types of groups, a surface complexation model for the HAP-aqueous solution system can be developed, analogous to that of carbonate minerals (VAN CAPPELLEN

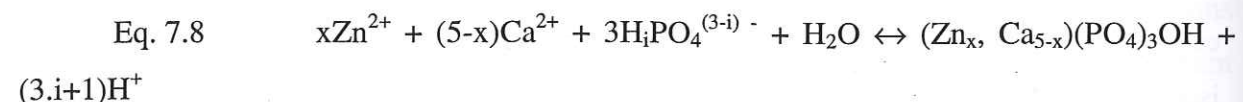


et al., 1993). In particular, the following surface complexation reactions may represent adsorption of zinc on HAP (XU et al., 1994):



WU et al. (1991) and XU et al. (1994) showed that near the PZC (i.e.  $\text{pH} \approx 8.15$ )  $\equiv\text{PO}^-$  and  $\equiv\text{CaOH}_2^+$  are the dominant surface species, while  $\equiv\text{POH}$  or  $\equiv\text{CaOH}$  become significant only when  $\text{pH} \ll \text{PZC}$  or  $\text{pH} \gg \text{PZC}$ , respectively. Thus, Eq. 7.6 should be the dominant adsorption reaction in the near-neutral pH range.

Surface precipitation and co-precipitation of  $\text{Zn}^{2+}$  on HAP particles have been studied by CHEN et al. (1997a). Hopeite ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) precipitates only under very acidic conditions. At pH between 5 and 7, XU et al. (1994) did not observe the presence of hopeite in the infra-red spectra. However, they could not exclude the co-precipitation of  $\text{Zn}(\text{II})$ , into a hydroxylapatite-like solid, following the reaction:



with  $i = 1$  or  $2$ , depending on pH.

### 33 HAP dissolution kinetics

FOX et al. (1978) proposed a physical model to describe the dissolution of hydroxylapatite, based on two distinct types of dissolution sites. One of these sites (site No. 1) is associated with dissolution along the  $c$  axis of hydroxylapatite crystals and is the more important site when dissolution occurs into low degrees of undersaturation solutions. Site No. 2, located over the entire basal plane surface is active only when dissolution occurs into high degrees of undersaturation solution. Because of its higher rate constant, calculated from a fit to experimental data, site No. 2 is the most important dissolution site far from equilibrium. Transmission electron microscopic observations suggested that dissolution of sites No. 1 creates etch pits along the long axis where are located the  $\text{Ca}_{\text{II}}$  ions (GRIFFITH et al., 1978). CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN (1979) however, showed that the existence of two dissolution sites is an artefact from the mathematical curve fitting, so the dissolution process

is governed by transport and surface process, depending on calcium and phosphate concentration in solution.

In spite of numerous experimental studies no agreement has emerged on whether, hydroxylapatite dissolves congruently or not. Some authors (AVNIMELECH et al., 1972; PERRONE, 1999) have observed congruent dissolution of hydroxylapatite, leading to a composition of the saturated solution with a Ca/P ratio equal to 1.67, as in HAP. In contrast, several authors (CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN, 1979; ROOTARE et al., 1962; SMITH et al., 1974) have found dissolution to be incongruent. SMITH et al. (1974) observed a  $[\text{Ca}_T] / [\text{P}_T]$  solution ratio larger than 1.67, while ROOTARE et al. (1962) found the opposite.

In order to explain incongruous dissolution, authors have invoked dissolution to be controlled by the formation of depleted ( $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) surface layers. The non-stoichiometric Ca/P ratios could also result from impurities in the initial HAP crystal (TISELIUS et al., 1956; POSNER et al., 1984; THOMANN et al., 1990; XU and SCHWARTZ, 1994). TISELIUS et al. (1956) suggested that in a common method of synthesis of hydroxylapatite an incomplete transformation of brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) into hydroxylapatite occurs, leaving some exchangeable sodium ions in the crystal structure as confirmed by JEANJEAN et al. (1994). POSNER et al. (1984) suggested that calcium and hydroxyl deficit in HAP may reflect internal hydrogen bonds, as  $\text{Ca}^{2+}$  ions are replaced by protons.

In a quantitative analysis of initial HAP dissolution kinetics, THOMANN et al. (1989) suggested the formation of a sparingly soluble layer at the interface which reduces ionic diffusive mass transport processes. In contrast, CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN (1984) propose that dissolution of HAP in aqueous suspension is not transport limited, but controlled by the surface reaction process. These authors also showed that the dissolution rate constant depends strongly on pH (CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN, 1982). Surface phosphate groups may react with aqueous hydrogen ions to form hydrogen phosphate group on the crystal surface and enhance, the release of phosphate ions to the solution. That is, the hydrogen ions act as a catalyst for the dissolution reaction.

According to the surface reaction model of dissolution rate, adsorbate ions may inhibit the dissolution process by blocking reactive surface sites. A simple model based on Langmuir adsorption of inhibitors onto crystals, taking into account the protolytic forms of the inhibitor in solution and the crystal surface, was presented by CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN (1981). MAYER and FEATHERSTONE (2000) studied the dissolution of carbonated hydroxylapatites containing zinc or not. They observed lower dissolution rates for zinc-



containing samples than for zinc-free carbonated HAP. In the presence of  $\text{Pb}^{2+}$  ions instead of  $\text{Zn}^{2+}$ , the formation of chloropyromorphite ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) coating the HAP surfaces may inhibit HAP dissolution (XU and SCHWARTZ, 1994).

### 34 Stirred flow-through reactor

Flow-through reactors are particularly suitable to study mineral-water reaction kinetics (e.g., NAGY and LASAGA, 1992; VAN CAPPELLEN and QIU, 1997b; DIXIT et al., 2001; MARTIN-GARIN et al., 2001 and many other). By varying the composition of the inlet solution and the flow rate, steady-state dissolution and sorption rates can be measured over a wide range of solution composition. In addition, breakthrough experiments can be performed in order to measure the adsorption of chemical species on the suspended solid (e.g., GROLIMUND et al., 1995). Compared to batch experiments, flow-through reaction experiments can be used to measure adsorption at low sorbate concentrations. In addition, because of continuous flow, the backward reactions involving mineral dissolution products can be avoided.

In a flow-through reactor, the solution residence time,  $\tau$ , is defined by:

$$\text{Eq. 7.9} \quad \tau = \frac{V_r}{Q}$$

where  $Q$  is the flow rate ( $\text{L h}^{-1}$ ) and  $V_r$  the reactor volume (L). During this study we used the nondimensional elution time or volume variable:

$$\text{Eq. 7.10} \quad z = \frac{t}{\tau} = \frac{V}{V_r}$$

where  $V$  is the volume of solution flown through the reactor at time  $t$ . In a perfectly stirred reactor, the solution composition is constant throughout the reactor, and equal to that measured in the outlet flow. In the experiments presented here, the reactor is initially empty. For  $V/V_r$  ratio ranging from 0 to 1, there is no outflow and the solid to solution ratio in the reactor decreases. For  $V/V_r > 1$ , the outlet concentration of an inert aqueous species,  $C$ , is always equal to  $C_0$ , the input concentration of the inert species. The breakthrough curve (BTC) for a non reactive species (i.e. a tracer) is then defined by:

$$\text{Eq. 7.11} \quad z \geq 1 \quad C(z) = C_0$$

During the filling period of the reactor ( $z < 1$ ), the zinc supplied by the inflow solution reacts with apatite. Thus, at  $z = 1$ , the first dissolved zinc concentration in the outflow

solution,  $C_1$ , is smaller than the inflow concentration,  $C_0$ . The amount of zinc sorbed during filling of the reactor is directly derived as  $V_r (C_0 - C_1)$ . For  $z > 1$ , the supply of input solution continues at a constant flow rate, until steady state is reached, i.e. until the output zinc concentration is equal to the input zinc concentration. The sorption is determined from the difference between the measured BTC and that of inert tracer that would enter the reactor at  $C_0$  and leave the reactor at  $C_1$  for  $z = 1$ . The latter is calculated as the mixing curve of  $C_1$  and  $C_0$  (VILLERMAUX, 1995):

$$\text{Eq. 7.12} \quad z \geq 1 \quad C_{\text{inert}}(z) = C_0 \left\{ 1 + \frac{(C_1 - C_0)}{C_0} \exp(-z+1) \right\}$$

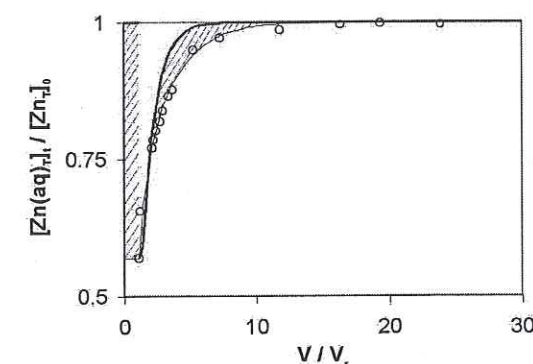


Figure 7.4: Experimental Break Through Curve for zinc at  $C_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (circles). The corresponding fitted curve (dotted line) and the computed BTC for an inert tracer (solid line, see text) were obtained by Stella software. The amount of sorbed zinc cations is obtained from the hatched surface.

The procedure is illustrated in Figure 7.4. The integration of the area between the tracer and observed BTC was performed using the dynamical modelling software STELLA® and a Newton-Cotes method (NOUGIER, 1993).



## 4 MATERIALS & METHODS

### 41 Experimental conditions

#### 411 Hydroxylapatite

Zinc sorption experiments were performed on a synthetic hydroxylapatite powder (HAP) from Bio-Rad Laboratories (Bio-Rad HTP), manufactured using the method of TISELIUS et al. (1956). The average grain size is  $\approx 15 \mu\text{m}$ , with a few particles up to  $\approx 50 \mu\text{m}$  measured by Scanning Electron Microscopy examination (XU and SCHWARTZ, 1994). The specific surface area of the sample was  $83 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , as determined by the  $\text{N}_2$ -BET technique. For the same HAP, THOMANN et al. (1990) reported a Ca/P molar ratio of 1.625, instead of 1.667 for ideal HAP stoichiometry. JEANJEAN et al. (1994) report a composition of  $\text{Ca}_{9.1}\text{Na}_{0.5}(\text{HPO}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_{4.7}(\text{OH})_{2.4.2}(\text{H}_2\text{O})$ , and confirm the presence of  $\text{HPO}_4$  based on infra-red studies. XRD spectrum, recorded on a Siemens D501 powder diffractometer (CoK $\alpha$  radiation) with diffracted beam monochromator, is characteristic of a well-crystallized HAP (HODGE and al., 1938). An amount of  $15.7 \pm 0.2 \text{ mg}$  dry hydroxylapatite was introduced in the reactor. The experiments started at  $t = 0$  with the reactor containing only HAP as dry powder.

#### 412 Solutions

Input solutions were prepared with Milli-Q water ( $18.2 \text{ M}\Omega$  resistivity). The water was degassed by argon bubbling and boiling for one hour. During all the experiments the input solutions were degassed by bubbling Argon to avoid contact with atmospheric  $\text{CO}_2$ . The solutions were made with  $\text{ZnCl}_2$  (Fluka) and  $\text{NaCl}$  (Fluka) salts. Ionic strength was constant and equal to  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . The pH was set at  $5.3 \pm 0.1$  with addition of HCl Tritisol solutions (Merk).

#### 413 Flow-through experiments

The flow-through reactor, modified after VAN CAPPELLEN and QIU (1997a), has an internal volume ( $V_r$ ) of 39 mL. Aqueous solution entered and left the reactor through  $0.45 \mu\text{m}$  pore size hydrofoil Teflon membranes (HVLP, Millipore). Solution flow, through the reactor, was controlled by a mechanical peristaltic pump (Gilson Minipuls3). The flow rate,  $Q$ , was

equal to  $(1.67 \pm 0.08) 10^{-5} \text{ L s}^{-1}$ , and therefore the residence time in the reactor ( $\tau$ ) was 0.65 h. The flow rate remained constant throughout the entire experiment. Other experimental conditions are given in Table 7.1.

Table 7.1: Experimental conditions: zinc total concentration, pH and apatite mass.

$C_0$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\text{pH}_0$	$m_{\text{HAP}}(0)$ (mg)
0	$5.21 \pm 0.09$	15.6
$(1.19 \pm 0.02) 10^{-6}$	$5.27 \pm 0.03$	15.6
$(9.74 \pm 0.04) 10^{-6}$	$5.12 \pm 0.10$	15.6
$(1.28 \pm 0.01) 10^{-5}$	$5.37 \pm 0.04$	15.4
$(9.25 \pm 0.14) 10^{-5}$	$5.41 \pm 0.04$	15.6
$(1.97 \pm 0.03) 10^{-4}$	$5.43 \pm 0.14$	15.8

The hydroxylapatite suspension in the reactor was continuously stirred by a suspended magnetic Teflon bar. The outflow solution was monitored on-line for pH. Samples were collected with a fraction collector (Gilson FC 204), acidified with HCl (Riedel-de Haën for analysis) and analysed for zinc, calcium and phosphate by ICP-AES.

In the experiments, the input solution contained no dissolved calcium. The output phosphate concentration,  $[P_T]_{\text{out}}$ , therefore provided a direct measurement of the dissolution rate of HAP,  $R_P$  (in  $\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):

$$\text{Eq. 7.13} \quad R_P(t) = \frac{Q}{m_{\text{HAP}}(t)} [P_T]_{\text{out}}$$

where  $m_{\text{HAP}}(t)$  is the time-dependent mass of HAP in the reactor. The experiments were carried out at  $25 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ , with water thermostated at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  flowing both into the double cover tank for the input solution and in the double cover cell for the output pH measurements. Before each experiment the entire system was washed with 5 % HCl solution, then rinsed out with ultra-pure water.

Blank Zn breakthrough experiments were performed with a reactor containing no HAP (data not shown). It did not reveal any Zn(II) sorption by the reactor materials or filters. The BTCs are presented as  $C/C_0$  as a function of  $z$  (Eq. 7.10). In this non-dimensional representation, the BTC of an inert solute is independent on the flow rate and on the input concentration.



## 42 Equilibrium adsorption models

The simplest assumption in adsorption is that the adsorption sites S, on the surface of a solid become occupied by adsorbate from the solution Zn. Implying a 1:1 stoichiometry, we can derive the Langmuir equation from the mass law:

$$\text{Eq. 7.14:} \quad \text{S} + \text{Zn} \leftrightarrow \text{SZn} \quad [\text{SZn}] = S_T \frac{K_{\text{ads}}(\text{Zn})}{1 + K_{\text{ads}}(\text{Zn})}$$

$$\text{with } S_T = [\text{SZn}] + [\text{S}]$$

where  $K_{\text{ads}}$ : the adsorption constante, S: surface site of adsorbent, Zn: adsorbate in solution, SZn: adsorbate on surface sites and  $S_T$  the maximum concentration of surface sites.

Table 7.2: Surface complexation reactions, hydration reactions and capacitance value (for  $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  and fluorapatite mineral) according to WU et al. (1991) study and zinc apatite reactions corresponding intrinsic stability constants in the  $\text{PO}_4^{3-} - \text{Ca}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{Zn}^{2+}$  system. With  $\kappa = \frac{\sqrt{I}}{\alpha}$ ,  $I = 0.01 \text{ mol/L}$  and  $\alpha = 0.0176$

Surface Equation	Model variable	This model study	Literature
$\equiv\text{POH} \leftrightarrow \equiv\text{PO}^- + \text{H}^+$	Log $K_1$	-6.6	-6.6 *
$\equiv\text{CaOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{CaOH}_2^+$	Log $K_2$	9.7	9.7 *
$\equiv\text{POH} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{POZn}^+ + \text{H}^+$			
analogue: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{ZnH}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	Log $K_3$	1.25	-0.5 **
$\equiv\text{CaOH} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{CaOZn}^+ + \text{H}^+$			
analogue: $\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	Log $K_4$	-9	-9 **
$\equiv\text{POH} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{POCa}^+ + \text{H}^+$			
analogue: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{CaH}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	Log $K_5$	0	-0.7 **
Capacitance ( $\text{F m}^{-2}$ )	$\kappa$	8	6 *
Total site concentration ( $\mu\text{mol m}^{-2}$ )	$[\text{S}]_{\text{tot}}$		5.9 - 19.6 ***

\* : (WU et al., 1991), \*\* : (VAN DER LEE, 1998) and \*\*\* : Table 7.3

The surface complexation model describes Zn sorption on apatite (WU et al., 1991), assuming two amphoteric surface hydroxyl sites, calcium sites,  $\equiv\text{CaOH}$ , and phosphate sites,  $\equiv\text{POH}$  (Table 7.2). The  $\equiv\text{CaOH}$  and  $\equiv\text{POH}$  sites have different protolysis constants which

determine the titration behaviour of apatite. Both sites can adsorb  $\text{Zn}^{2+}$  ions (Eq. 7.5 to Eq. 7.7, Table 7.2 ; XU et al., 1994). Table 7.2 includes analogous acid-base and complexation reactions in solution. Following WU et al. (1991), the simplest surface complexation model, the constant capacitance model, was used and implemented in MinteqA2 software (ALLISON et al., 1991).

The total concentration of  $\equiv\text{POH}$  and  $\equiv\text{CaOH}$  sites was calculated from crystal structure data (WU et al., 1991):

$$\text{Eq. 7.15} \quad [\text{S}]_{\text{tot}} = \frac{A \cdot S_{\text{HAP}} \cdot n_f \cdot n_s}{N_A \cdot V \cdot (v)^{2/3}}$$

where A is the amount of suspended solid (g),  $S_{\text{HAP}}$  is the specific surface area of the solid ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),  $n_f = 2$  is the number of formula units per unit cell,  $n_s = 4$  is the average number of  $\equiv\text{POH}$  and  $\equiv\text{CaOH}$  sites per formula unit,  $N_A$  is Avogadro's constant, V is the volume of suspension (L) and  $v = 528.7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  is the volume of the unit cell.

In order to assess possible precipitation reactions within the reactor, the Saturation Indices (S.I.) of potential solid phases were calculated. S.I. equals the logarithm of the ion activity product to solubility product ratio. S.I. with respect to stoichiometric HAP, brushite, and hopeite were computed with the equilibrium program Chess (VAN DER LEE, 1998).

## 5 RESULTS

### 51 Sorption

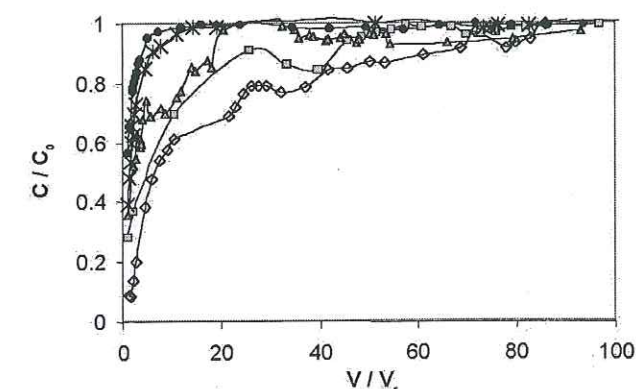


Figure 7.5: Zinc breakthrough curves for experiments run with  $C_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (circles),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (crosses),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (squares),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (diamonds). Water flow rate:  $Q = 60 \text{ mL h}^{-1}$  (i.e.  $Q = 1.5 V_t \text{ h}^{-1}$ )



Experimental zinc breakthrough curves (BTCs), measured in a series of experiments with input cation concentrations ( $C_0$ ) ranging from 1 to 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , are presented in Figure 7.5. All BTCs fall below that of an inert tracer, indicating sorption of zinc on apatite (Figure 7.4). In the experiment ran at the highest input zinc concentration (200  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), the concentrations in the outflow approached Zn input concentration after 15 reactor volumes. All output solutions were undersaturated with respect to HAP and hopeite (Figure 7.6).

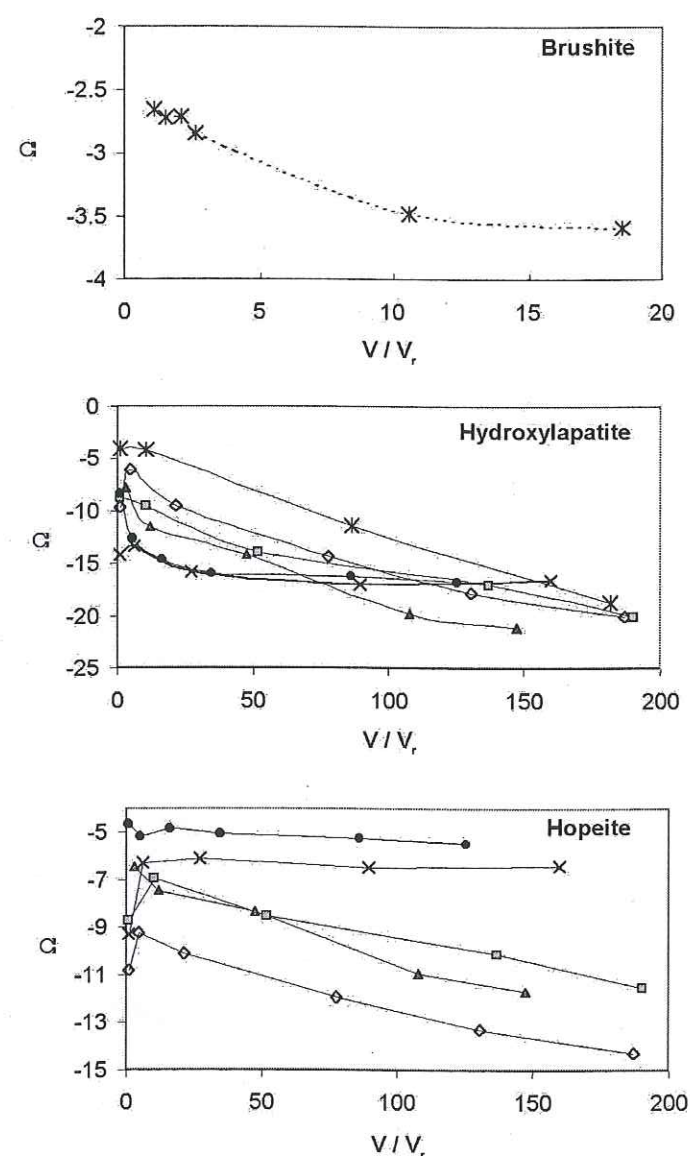


Figure 7.6: Output solution saturation index with respect to brushite ( $\text{Log } K = -19.03$ , NANCOLLAS and TOMAZIC (1974)), hydroxylapatite ( $\text{Log } K = -57.5$ , VAN CAPPELLEN (1991)) and hopeite ( $\text{Log } K = -32.04$ , VAN DER LEE (1998)).  $C_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (circles),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (crosses),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (squares),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (diamonds) and 0 (double crosses).

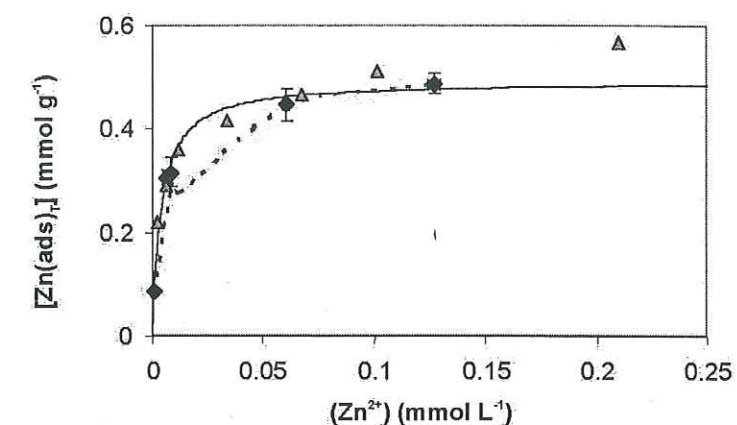


Figure 7.7: Adsorption isotherm of Zn on hydroxylapatite. Experimental points (diamonds). Langmuir model curve (filled line) were computed taking for equilibrium free aqueous zinc activity, calculated with the final output zinc concentration for each flow-through experiment i.e. the input value. Complexation formation model (dotted line) with MinteqA2 software and fit with the model parameters:  $[S]_{\text{tot}} = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{log} K_3 = 1.25$  and  $\kappa = 8 \text{ F m}^{-2}$ . Triangles as experimental data from XU et al. (1994).

The surface area between the observed BTCs and that of an inert tracer were used to calculate the amounts of zinc(II) adsorbed onto the HAP grains. The resulting adsorption isotherm is shown in Figure 7.7. XU et al. (1994) measured zinc adsorption, as Eq. 7.14, on the same synthetic HAP, but in free pH drift batch experiments, with a solid concentration of  $3.33 \text{ g L}^{-1}$ . These authors obtained a maximum adsorbed zinc concentration equal to  $0.568 \text{ mmol g}^{-1}$ . A value of  $0.492 \text{ mmol g}^{-1}$  was derived in the present study based on the data presented in Figure 7.7. Corresponding surface site densities are 4.5 and  $3.6 \text{ sites nm}^{-2}$ , respectively (Table 7.3).

Table 7.3: Total surface sites density

Type	Value of total site (sites $\text{nm}^{-2}$ )	Experiment (Ionic strength, liquid-solid ratio)
Langmuir Isotherm	4.5 *	Batch reactor ( $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , $300 \text{ mL g}^{-1}$ )
Langmuir Isotherm	3.6	Flow-through reactor ( $I = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , $2500 \text{ mL g}^{-1}$ )
Langmuir Isotherm	4.4 **	Batch reactor ( $I = ? \text{ M}$ , $10 \text{ mL.g}^{-1}$ )
Crystallographic	11.8	

\* (XU et al., 1994) and \*\* (MISRA and BOWEN, 1981)



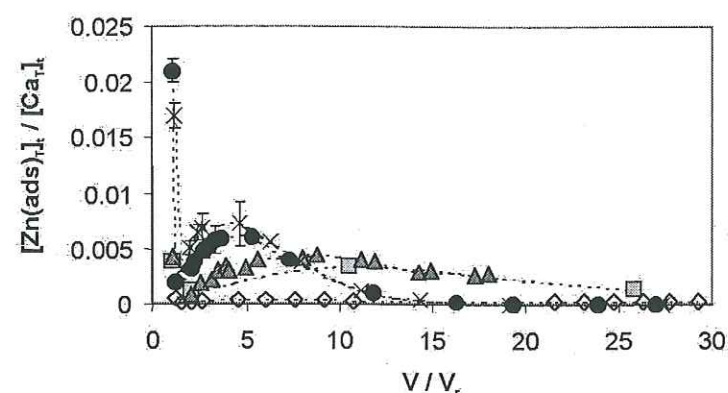


Figure 7.8: Calcium release upon zinc adsorption: Sorbed zinc to aqueous calcium concentration ratio, as function of non dimensional elution time, in stirred flow through reactor.

The sorbed zinc to dissolved calcium concentration ratio is presented as a function of eluted volume in Figure 7.8. The ratio never exceeds 0.02. In all experiments it drops below 0.005 after 10 reactor volumes have flown through the reactor. Therefore we have no stoichiometric evidence for Zn/Ca exchange mechanism suggested by MISRA and BOWEN (1981) and XU et al. (1994). Any,  $\text{Ca}^{2+}$  released upon zinc adsorption is not detectable due to the relatively high HAP dissolution rate.

### 43 Dissolution

#### 431 Free-zinc dissolution

Table 7.4: The amount of calcium and of phosphate during all experiment, and their ratio,  $\text{Ca/P}_{\text{am}}$ . The averaged  $\text{Ca/P}$  values for the different zinc experiments at steady state (i.e. between 30 and 150 reactor volumes,  $\text{Ca/P}_{\text{ss}}$ ).

$C_0$ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	$\text{Ca}_T$ $\mu\text{mol}$	$\text{P}_T$ $\mu\text{mol}$	$\text{Ca/P}_{\text{am}}$	$\text{Ca/P}_{\text{ss}}$
0	91.7	56.6	1.62	$1.74 \pm 0.07$
1.19	87.8	54.0	1.63	$1.73 \pm 0.08$
9.74	72.1	48.3	1.49	$1.53 \pm 0.1$
12.8	58.3	40.7	1.43	$1.49 \pm 0.09$
92.5	46.1	27.8	1.66	$1.45 \pm 0.14$
197	38.7	23.0	1.68	$1.35 \pm 0.1$

The Ca/P ratio of the entire calcium and phosphate amount is equal to 1.62 (Table 7.4) in the without zinc experiment, it is less than 1.67. According to THOMANN et al. (1990), the Ca/P ratio in Bio-Rad HAP is 1.625 instead of 1.67 in ideal HAP, then the dissolution is congruent. The Ca/P ratio in the outlet solution at the beginning of the experiment and for experiments run without zinc, is less than 1.62 (Figure 7.9b). Therefore during the first five pore volumes elution time, the dissolution is not congruent, and may lead to the formation of a phosphate depleted surface layer. After 10 reactor volumes, the ratio tends towards its congruent dissolution value.

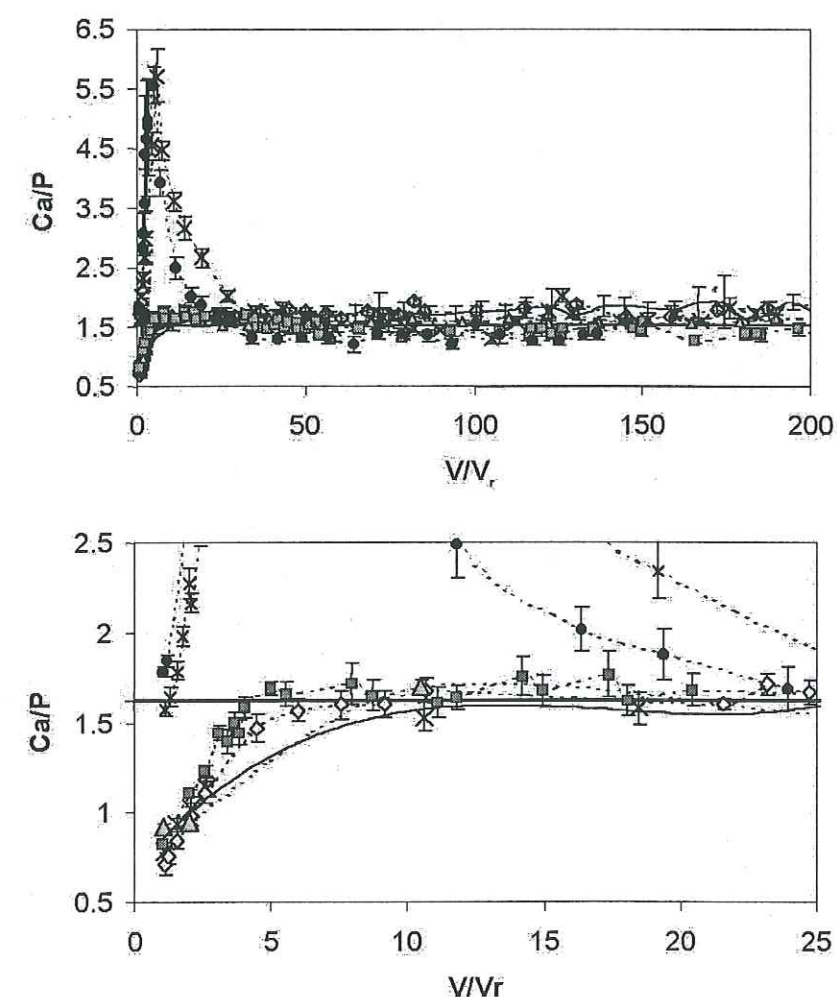


Figure 7.9: Calcium to phosphate total outflow concentration ratio  $C_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (circles),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (cross),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (squares),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (diamonds) and 0 (cross and solid line).



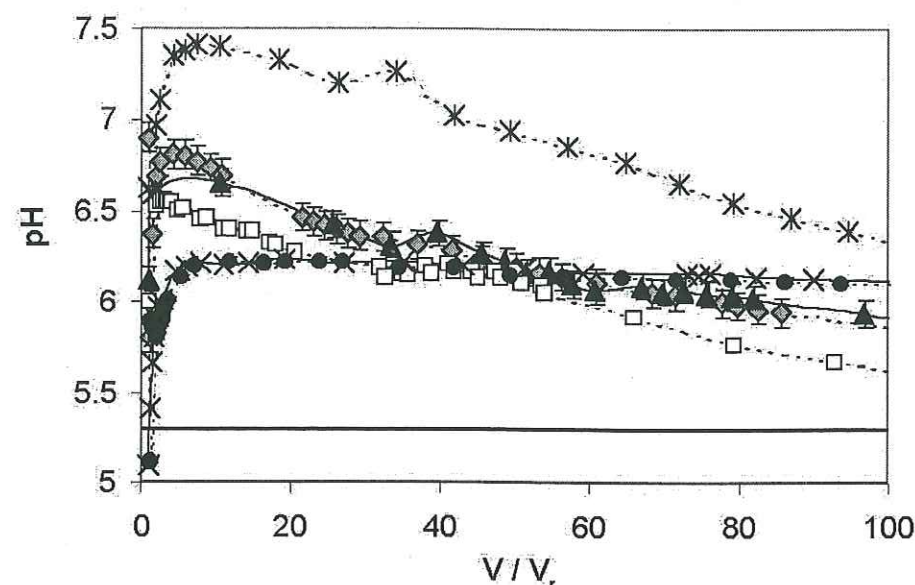


Figure 7.10: pH in the outflow solution for experiments run at different input concentration of Zn.  $C_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (circles),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (crosses),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (squares),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (diamonds) and 0 (double crosses).

The output pH is higher than the input pH (Figure 7.10), it increases until a value of 7.5 at  $z = 7.4$ , then steadily decreases.

#### 432 Dissolution with zinc concentration

As the dissolution progresses, the Ca/P ratio curves differ following the input zinc concentration (Figure 7.9).

When zinc is present in the input zinc solution, the Ca/P ratio tends to approximately 1.6 after 30 reactor volumes elution (Figure 7.9). Slightly lower values observed, when input zinc concentrations increase (Figure 7.9, Table 7.4: third column). The ratios calculated with the total calcium and phosphate show the dissolution is not congruent (Table 7.4). At the beginning of experiments the Ca/P curve shape differs depending on the input zinc concentrations. At a concentration lower or equal to  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$ , the Ca/P ratio is roughly not different from that observed in absence of zinc (Figure 7.9). However, when zinc is present at a concentration equal or larger than  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , the Ca/P ratio in the eluent solution is already larger than 1.62 at  $V/V_r = 1$ . In this case, and in the first twenty reactor volume elution time, the dissolution is not congruent.

The Ca/P vs  $V/V_r$  curves peaks are at nearly 5.5 after 5 reactor volume elutions (Figure 7.9). At the peak, the diminution of phosphate and calcium concentrations, for the experiment run with  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  of zinc, compared to the experiment run without zinc, is of 26 % for calcium and of 84 % for phosphate ; the phosphate is clearly depleted from solution during the first 20 reactor volumes. After twenty reactor volume elution, adsorption of zinc is completed, for the output high zinc concentrations (Figure 7.4 and Figure 7.5) and the Ca/P ratio is back to a value close from that of a congruent dissolution. Thus once the Ca depleted layer is formed, dissolution runs close to congruently.

Table 7.5: Ions concentrations of the first sample and averaged apatite mass based on calcium and phosphate ions concentration produced by dissolution. The first sample comes out at  $z = 1$ , i.e. at after  $\tau = 39$  minutes of reaction time.

pH <sub>1</sub>	[Ca <sub>T</sub> ] <sub>1</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	[PO <sub>4 T</sub> ] <sub>1</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	C <sub>1</sub> ( $\text{mol L}^{-1}$ )	m <sub>HAP</sub> (1) (mg)
$6.62 \pm 0.03$	$56.4 \pm 1.9$	$71.9 \pm 0.2$	0	$15.2 \pm 0.1$
$6.00 \pm 0.08$	$47.0 \pm 2.0$	$66.0 \pm 5.8$	$(4.98 \pm 0.33) 10^{-7}$	$15.3 \pm 0.1$
$6.12 \pm 0.07$	$38.2 \pm 0.4$	$41.5 \pm 0.1$	$(2.73 \pm 0.01) 10^{-6}$	$15.4 \pm 0.1$
$6.00 \pm 0.04$	$41.7 \pm 0.2$	$50.9 \pm 1.5$	$(4.56 \pm 0.01) 10^{-6}$	$15.3 \pm 0.1$
$5.10 \pm 0.01$	$73.8 \pm 1.5$	$47.0 \pm 0.5$	$(3.62 \pm 0.10) 10^{-5}$	$15.3 \pm 0.3$
$5.12 \pm 0.01$	$84.4 \pm 0.6$	$47.4 \pm 0.7$	$(1.12 \pm 0.01) 10^{-4}$	$15.4 \pm 0.2$

Table 7.6: The pH, aqueous ions concentration, computed mass of HAP, at the end of sorption:  $t_f$ .

pH <sub>f</sub>	[Ca <sub>T</sub> ] <sub>f</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	[PO <sub>4 T</sub> ] <sub>f</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	[Zn <sub>T</sub> ] <sub>f</sub> ( $\text{mol L}^{-1}$ )	m <sub>HAP</sub> (f) (mg)	f (=V/V <sub>r</sub> )
$6.31 \pm 0.03$	$10.6 \pm 0.45$	$6.07 \pm 0.1$	0	$9.12 \pm 0.25$	100.2
$5.86 \pm 0.08$	$9.71 \pm 0.16$	$5.56 \pm 0.28$	$(1.19 \pm 0.03) 10^{-6}$	$9.45 \pm 0.22$	100.7
$5.94 \pm 0.07$	$8.72 \pm 0.06$	$5.76 \pm 0.02$	$(9.69 \pm 0.07) 10^{-6}$	$11.0 \pm 0.3$	96.8
$5.67 \pm 0.04$	$5.18 \pm 0.02$	$3.66 \pm 0.14$	$(1.25 \pm 0.04) 10^{-5}$	$11.3 \pm 0.3$	92.9
$6.22 \pm 0.01$	$5.82 \pm 0.09$	$3.27 \pm 0.27$	$(9.29 \pm 0.21) 10^{-5}$	$14.2 \pm 0.2$	27.3
$6.22 \pm 0.02$	$6.20 \pm 0.05$	$3.90 \pm 0.2$	$(1.98 \pm 0.03) 10^{-4}$	$14.3 \pm 0.3$	26.9

The pH values in the output solution differ significantly from the input solution pH<sub>0</sub> and from the pH value of free-zinc experiment. Up to 50 reactor volumes elution, the initial zinc concentration is the higher the lower is the outlet solution pH. For the experiments run at



the two highest zinc concentrations (100 and 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), one first observes a drop of pH below 5.3, i.e. below the input solution pH (Table 7.5, Table 7.6 and Figure 7.10) the proton are released, followed by an increase of pH to 6.2 where it remains for the remainder of the experiment. For the other experiments, run with lower zinc input concentration,  $C_0$ , no drop in pH is observed. Instead, the eluent pH first increases for a few hours, and then steadily decreases down to 5.9 (Table 7.6).

The dissolution rate of HAP was calculated on the basis of the calcium concentration in the outlet solution, according to Eq. 7.13, where  $m_{\text{HAP}}(t)$  is the mass of apatite present in the reactor at time  $t$ . The mass  $m_{\text{HAP}}(t)$  is computed on the basis of the initial mass of HAP present in the reactor (Table 7.1) minus the mass of HAP dissolved up to time  $t$ , based on calcium concentration in the outflow and on assumed homogeneous dissolution of HAP. This way  $R_P$  is not affected by the loss of solid material by dissolution. After elution of 25 reactor volumes, the dissolution kinetics approach steady state (Figure 7.11). The rate of dissolution of apatite at steady state ( $R_{\text{dis}}^{\text{ST}}$ ) is calculated from the mean phosphate concentration measured during steady state. The higher  $C_0$  concentrations, the lower are the  $R_P$  values (Figure 7.11). The same trend is also observed with the calcium release dissolution rate  $R_{\text{Ca}}$  as a function of  $C_0$  (Figure 7.12).

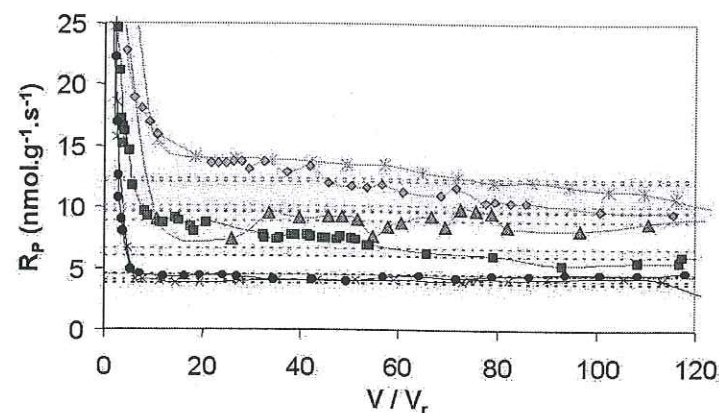


Figure 7.11: Dissolution of hydroxylapatite: The dissolution rate of hydroxylapatite was calculated as the product of solution flux and phosphate concentration divided by the remaining mass of apatite, it is given of function as a rate of  $V/V_R$ .  $C_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (circles),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (double cross),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (squares),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (diamonds) and 0 (double cross, higher rate).

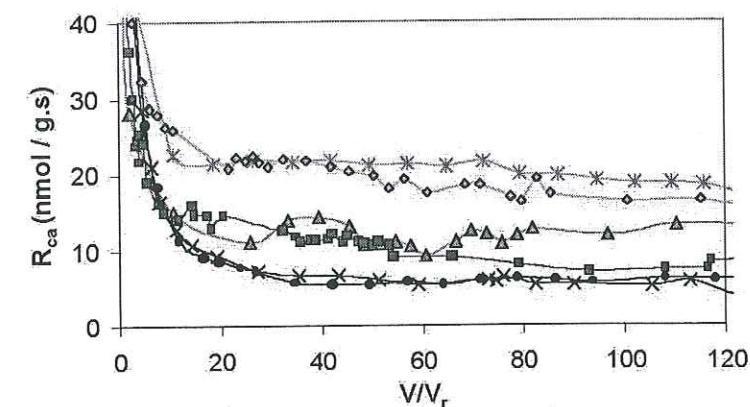


Figure 7.12: Dissolution of hydroxylapatite: The dissolution rate of hydroxylapatite was calculated as the product of solution flux and calcium concentration divided by the remaining mass of apatite, it is given of function as a rate of  $V/V_R$ .  $C_0 = 200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (circles),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (crosses),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (squares),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (diamonds) and 0 (double crosses, higher rate).

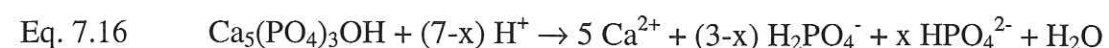
## 5 DISCUSSION

### 5.1 Apatite dissolution processes

At the end of the free zinc apatite dissolution experiment, almost all the amount of apatite is dissolved, and the Ca/P total concentration during experiment, is equal to 1.62 (Table 7.4) a value closed to the stoichiometric ratio ( $\text{Ca/P} = 1.67$ ). This value has already been observed by THOMANN et al. (1990) for the same apatite. However in the early stage of our experiment, the dissolution is not congruent, with a Ca/P concentration ratio lower than 1.62. After elution of 10 reactor volumes, the dissolution tends to be congruent (Figure 7.9). The deficit in dissolved calcium concentration compared to that expected on the basis of phosphate concentration of congruente dissolution were occurring could be due to two phenomena: the dissolution of phosphate is favoured compared to that of calcium, or calcium ions released are re-adsorbed on the surface apatite. According JEANJEAN et al. (1994) some hydrogen ions are present in the crystal structure of this apatite and are linked to phosphate ions. These  $\text{HPO}_4^{2-}$  ions could be preferentially released (CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN, 1982). On the other hand, THOMANN et al. (1990) interpret this lower calcium concentration (with respect to the phosphate concentration) as the formation of calcium-rich layer during the first minutes of acid which constitutes a layer of low permeability and of slower diffusion of calcium ions.



The output pH is higher than the input pH (Figure 7.10), but not as high as the free drift dissolution pH (equal to 8.6, according to CHESS compute code(VAN DER LEE, 1998)). Thus dissolution never reaches equilibrium. The dissolution of HAP may be written:



where  $x \leq 3$  following the pH. The dissolution introduces a release phosphates ions and a net proton consumption described in Eq. 7.16  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$  release in solution. During the whole experiment the pH results from a balance between the protons introduced by the input flow and the protons consumed by dissolution and surface protonation reactions (WU et al., 1991) (Figure 7.10). After elution of 7 reactor volumes, the pH steadily decreases. It reflects a progressive decrease of the total surface area of HAP present in the reactor.

## 52 Dissolution process in presence of zinc ions

We observe lower rates of apatite dissolution when zinc is introduced in the input solution and when the input zinc concentration increases (Figure 7.12 and Figure 7.11). This observation will be interpreted in terms of reactions occurring between aqueous zinc ions and apatite mineral surface.

At the beginning of the dissolution process, the Ca/P ratio curves depends on the input zinc concentration, and dissolution is never congruent (Figure 7.9). The Ca/P ratio for the lower zinc concentration experiments (until  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) are close to the ratio observed in the free-zinc experiment. In the opposite, at high zinc concentrations (above  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) the Ca/P ratio is higher than 1.62. In the early phase i.e. as water first comes out of the reactor the calcium release is twice higher than in the zinc free experiment ( $z = 1$ ; Table 7.5). Since at this time the dissolution is not congruent, we subtracted the calcium expected to be released by dissolution, using the Ca/P ratio observed for the same time in the zinc-free experiment. So, e.g. with phosphate concentration of the experiment run at  $C_0$  equals to  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , we showed the calcium dissolved from HAP, to correspond to 50 % of the total calcium actually released ( $36.9 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). The phosphate concentration is lower in the zinc-free experiment, and we have shown that phosphate ions may not precipitate (Figure 7.6). Thus the high calcium concentration, in the first samples coming out of the reactor, can not be explained by dissolution or precipitation of secondary phase but by a phenomenon independent of phosphate ions, such as cation exchange. The 50 % of released calcium not due to dissolution may then be attributed to zinc adsorption. At that time sorbed zinc amounts to  $56.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,

a value twice as high as the excess calcium released. Thus 50 % of calcium could be released by cation exchange (Eq. 7.2). XU et al. (1994) confirm the mechanism of cation exchange. They have desorbed zinc from apatite and showed that with a KCl solution, only 2% of zinc could be desorbed whereas with a  $\text{CaCl}_2$  solution, 47 % of zinc surface excess could be desorbed. So the mechanism is at least in part, reversible. Some non-exchangeable zinc could in their case be due to a hopeite precipitation, because in their experimental set up, the solution was over-saturated with respect to hopeite. In the present study, we could not run desorption experiments because, due to the very low amount of apatite present in the reactor at the end of experiments. In fact, the system rapidly reverses (at be  $4 V/V_r$ ), i.e. when the input zinc concentration increases, the calcium concentration decreases (Figure 7.12). MISRA and BOWEN (1981) showed cation exchange reactions to be completed within few minutes, i.e. when as much Zn atoms were sorbed as Ca atoms released in solution, at least for zinc total solution concentrations larger than a  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  and for solid concentration of  $100 \text{ g L}^{-1}$  (i.e. for a  $[\text{Zn}_T]/S_T$  ratio equal to  $2.73 \cdot 10^4 \text{ m}^{-2} \text{ L}^{-1}$ ). However in this case too the solution was over-saturated with respect to hopeite, and thus the release of calcium by cation exchange could not be distinguished from the calcium released due to HAP dissolution. On the contrary, we can state that Zn/Ca cation exchange occurs in our system and is a significant reaction, at the beginning of the experiments ran with high zinc inflow concentration.

As dissolution progresses, the pH curves differ following the input zinc concentration. Up to 50 reactor volumes elution time, the higher the input zinc concentration the lower is the outlet solution pH (Figure 7.10). When the zinc is present in the input solution, the output pH value is as a function of apatite dissolution rate, the zinc sorption, phosphate and apatite complexation and input protons concentration. This lower pH can be due to (i) a release of protons when the zinc ions adsorb according to the surface complexation reactions given by Eq. 7.5 and Eq. 7.7, and/or (ii) an inhibition of HAP dissolution. In Figure 7.9, at the Ca/P peak, the decrease in phosphate and calcium concentrations, in experiment runs with  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  of zinc, compared to the zinc-free experiment, is 41 % for calcium and 87,1 % for phosphate. Thus the zinc sorption inhibits more the phosphate than the calcium release. After 50 reactor volume elutions, the apatite mass in the low input zinc concentration experiment is too low to consume proton, and the output pH tends towards the input pH value. In this early phase, there is also a lower pH value in the output solution than in the input solution. Protons are thus produced. Non exchangeable surface zinc atoms, may be present as inner sphere



surface complex or surface precipitate (PEAUDECERF et al., in preparation-b). This mechanisms were also observed by WU et al. (1991) and XU et al. (1994).

Table 7.7: Dissolution rate at pH 5.5 to 6.5

mineral	Dissolution rate (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Experimental conditions
HAP*	(7.08 – 1.18) 10 <sup>-7</sup>	Extrapolation: SI towards -∞
HAP**	(1.3-0.46) 10 <sup>-8</sup>	Dry apatite at solid/liquid: 1/5
Dry human enamel powder***	(2.6-0.57) 10 <sup>-8</sup>	Dry apatite at solid/liquid: 1/5
HAP****	2.27 10 <sup>-10</sup>	Dry apatite at solid/liquid: 15/39

\*(CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN, 1984) ; \*\*(THOMANN et al., 1990) ;  
\*\*\* (THOMANN et al., 1989) ; \*\*\*\* this work.

In comparison with other studies running with similar pH values, the rate of dissolution is lower in the present work (Table 7.7). Although the water flow dilutes the concentrations of dissolution products and maintains the HAP in undersaturated conditions (Figure 7.6). The solution was always undersaturated with respect to hopeite and to other phosphate minerals according to our data. In these conditions we have demonstrated that Zn/Ca cation exchange is a significant reaction at the beginning of the experiment, for the experiments ran with high zinc initial concentration, but that surface complex formation is the major sorption mechanism for all other zinc concentrations and sorption times .

### 53 Adsorption isotherms

#### 531 Langmuir isotherm

The Langmuir isotherm equation links the amount of surface zinc with zinc activity in solution (Eq. 7.14). The adsorption constant derived from the experimental results for reaction Eq. 7.14 is log K<sub>ads</sub> = 5.4, and the maximum sorbed zinc concentration is equal to 0.492 mmol g<sup>-1</sup>. The value of log K<sub>ads</sub> depends on the total number of surface sites, as shown by the following equation:

$$\text{Eq. 7.17} \quad K_{ads} = \frac{[SZn]}{(Zn) (S_T - [SZn])}$$

where S<sub>T</sub> is the maximum number of adsorbed zinc ions. XU et al. (1994) obtained a S<sub>T</sub> value of (0.568 mmol g<sup>-1</sup>) and a Log K<sub>ads</sub> value of 4.2.

The K<sub>ads</sub> value indicates a large affinity between zinc and the apatite mineral surface. This affinity is observed microscopically using molecular dynamics, when the zinc ions approach onto the apatite surface, it opens its sphere hydration toward the apatite (PEAUDECERF et al., in preparation-b).

The S<sub>T</sub> value is three times lower than the total crystallographic value for surface sites (Table 7.3). Values of S<sub>T</sub> based in batch experiments may be overestimated for the following reason. In batch experiments, the concentration of aqueous adsorbate is highest at the beginning and decreases with time. Saturation calculations for the initial conditions of XU et al. (1994) batch experiments show that the initial solutions are oversaturated with respect to hopeite [Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]. In our experiment only dry apatite is present when the solution starts to flow into the reactor. Equilibrium with HAP is never reached. Furthermore we used lower zinc concentrations (0 to 200 μmol L<sup>-1</sup>) as XU et al. (1994) in their study (0 to 2.5 mmol L<sup>-1</sup>). Thus, the larger density of sorption sites reported by XU et al. (1994) may have been due to hopeite precipitation at the beginning of their experiments. Rapid precipitation of secondary phosphate phases has been demonstrated by XU and SCHWARTZ (1994) and MANECKI et al. (2000) during Pb sorption on hydroxylapatite. In the present study, the solution was always undersaturated with respect to hopeite.

#### 532 Surface complexation model depending on the pH

The constant capacitance model for surface complexation was used to fit the experimental value of surface zinc concentration. Compared to the Langmuir model, the surface complexation model provides a more descriptive view of the apatite-water interface. The model allows to relate zinc sorption to (i) solution parameters such as pH, activities of HAP dissolution products, solution complexation of Zn<sup>2+</sup> and to (ii) phenomena such as hydration of surface calcium ions.

The two amphoteric surface site types ( the ≡POH and ≡CaOH sites) together with their associated protonation and deprotonation constants (Eq. 7.3 and Eq. 7.4) account for HAP surface net proton charge. The intrinsic stability constants and the capacitance, as determined are taken from WU et al. (1991), based on fluorapatite proton titrations (Table 7.2). At the end of sorption step, which lasts 25 to 100 reactor volumes depending on C<sub>0</sub>, the



outlet solution pH value is 5.9-6.2 (Table 7.6). At this pH, the apatite surface is dominated by  $\equiv\text{POH}$  and  $\equiv\text{CaOH}_2^+$  (WU et al., 1991). As initial guesses of the intrinsic surface stability constants for zinc and calcium complexes (Table 7.2) we used the formation constants of the analogous dissolved complexes  $\text{ZnH}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$  and  $\text{ZnOH}^+$  (see VAN CAPPELLEN et al., 1993). The values of the stability constants were then iteratively adjusted by fitting the data. Although uncertainty remains concerning the absolute values of the stability constants for the formation of the  $\equiv\text{POZn}^+$ ,  $\equiv\text{POCa}^+$  and  $\equiv\text{CaOZn}^+$  surface complexes, their relative magnitudes are fearly well constrained by this procedure. A range of concentrations of total sites were used, constrained by the crystallographic value and the maximum sorption zinc capacity (Table 7.3). The pH and total concentrations of aqueous species reached at the end of the sorption phase ( $z = f$ ) were used in model calculations (Table 7.6).

A stepwise approach to modelling the sorption data was adopted. The surface complexation reactions listed in Table 7.2 were added successively to the model. At each step the best visual fit was selected. The surface complexation constant, total site concentration, or capacitance fitted at each step was then fixed and carried over into the next calculation.

In order for the  $\equiv\text{CaOH}$  sites to contribute significantly to zinc sorption, the corresponding reaction constant ( $\log K_4$ ) needs to be nine logarithmical units higher than for the homogeneous analogue reaction. This reflects the fact that a pH greater than 9.7 is needed for surface hydroxyl sites ( $\equiv\text{CaOH}$ ) to become available for cation adsorption. So the dominant adsorption sites for both  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  are the surface phosphate groups. As the calcium concentration is relatively low, the exact value of  $\log K_5$  has not much impact on the computational output.

The results of the fitting are illustrated in Figure 7.7 where the best overall fit to the data is given (continuous line). The isotherm is well reproduced with a stability constant for the surface complex formed between  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\equiv\text{POH}$  of  $\log K_3$  equal 1.25 and a capacitance equal to  $8 \text{ F m}^{-2}$  (Table 7.2).

Thus this model permits to take into account all sites, unlike Langmuir model which uses the maximal amount of sorbed zinc atoms, and we can observe that some sites are at maximum zinc coverage free and can be sites of dissolution. For the highest input zinc concentration experiment with respect to the free zinc experiment, the phosphate surface site distribution is the following: protonated  $\equiv\text{POH}$  (1.11 %), sites complexed to zinc ions

$\equiv\text{POZn}^+$  (27.0 %), and deprotonated  $\equiv\text{PO}^-$  sites (71.9 %), the later being assumed to be the active site of dissolution.

## 54 Dissolution inhibition

Zn adsorption has an inhibitory effect on HAP dissolution (Figure 7.12). As zinc ions surface coverage increases up to the Langmuir surface site density (Figure 7.7), HAP dissolution rate reaches a low  $5 \text{ nmol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  value (a 73.7 % decrease, compared to Zn-free conditions). This suggests (i) that zinc may be able to block some reactive dissolution sites, leading to a competition between adsorption and dissolution reactions, but (ii) some dissolution sites cannot complex zinc ions.

A decrease in calcium and phosphate steady state output concentration (Figure 7.12, Figure 7.11) is observed among experiments run with increasing  $C_0$  zinc concentration. The solution was always under-saturated with respect to hopeite and HAP, so no precipitation may have taken place, and the decreased dissolution rate observed, as  $C_0$  was increased, may only be explained by two distinct mechanisms:

(1) Substitution of calcium atom by other atoms in the crystal structure which decreases the solid solubility as often observed (MAYER and FEATHERSTONE, 2000a). From 30 reactor volumes, the Ca/P ratio, in the steady state phase, decreases as the  $C_0$  concentration increases (Table 7.4). The zinc sorption could modify a little the HAP structure via cation exchange or co-precipitation reaction and this may affect the output the Ca/P ratio. We can obtain as formula of apatite:

$$\text{Eq. 7.18: } \text{Ca}_{5-y} \text{Zn}_y (\text{PO}_4)_3 \text{OH}$$

$$\text{with } \frac{5-y}{3} = 1.53, 1.49, 1.45, 1.35 \text{ (Table 7.4)}$$

$$\text{then } y = 0.41, 0.53, 0.65, 0.95 \text{ respectively.}$$

This cation substitution is favoured as the zinc ion radius is smaller for zinc ion than for calcium ion ( $0.69 \text{ \AA}$  and  $0.99 \text{ \AA}$  respectively). The incorporation of zinc into the crystal lattice of HAP reduces the crystal size, which is inversely related to dissolution rate. The formation of co-precipitate may also account for the decrease in Ca and P steady state concentrations as the zinc steady state concentration (i.e.  $C_0$ ) increases (XU and SCHWARTZ, 1994).



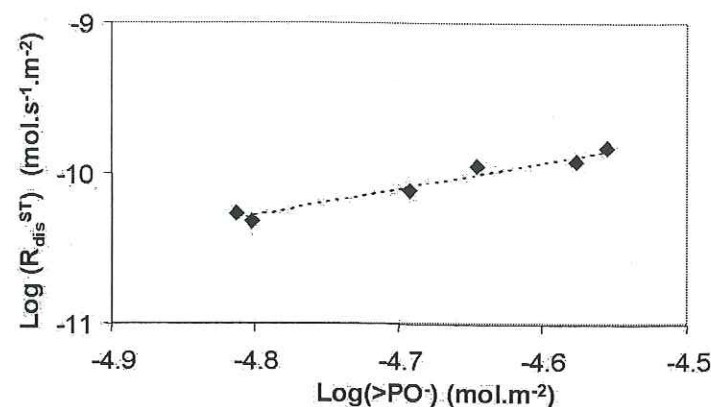


Figure 7.13: Dissolution rate at steady states as a function of free  $\equiv\text{PO}^-$  sites concentration.

(2) Zinc ions form complexes with surface  $\equiv\text{PO}^-$  sites. Previous studies on oxides and carbonate dissolution have shown the dissolution rate to be directly correlated with the concentration in charged surface sites (STUMM and MORGAN, 1996; VAN CAPPELLEN et al., 1993). The dissolution reaction is initiated by the coordinations with  $\text{H}^+$  or  $\text{OH}^-$  that polarize, weakened and tend to break the metal-oxygen bond in the lattice of surface. The charged surface sites, here the  $\equiv\text{PO}^-$  species, would be the dissolution sites. Complexation of these sites with zinc ions, which leads to a decrease in dissolution rate, and would inhibit the apatite dissolution. The  $R_{\text{dis}}$  is linked to  $\equiv\text{PO}^-$  site concentration by (Figure 7.13):

$$\text{Eq. 7.19} \quad R_{\text{dis}}^{\text{ST}} = 10^{-1.8} [\equiv\text{PO}^-]^{1.8}$$

where  $R_{\text{dis}}^{\text{ST}}$  is in  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$  and  $[\equiv\text{PO}^-]$  in  $\text{mol m}^{-2}$ . The dissolution rate decreases from  $15 \cdot 10^{-11}$  to  $5 \cdot 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$  (70 % decrease) as surface site coverage by zinc increases from 0 % to 28 %, according the complexation model (Figure 7.13).

Thus the most probable sorption mechanism, is the formation of a surface complexation between  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\equiv\text{PO}^-$  surface sites. Only at high concentration and at the beginning of the experiment may occur a cation exchange reaction. These two sorption phenomena inhibit the apatite dissolution. Another mechanism, the diffusion of zinc into the mineral structure may occur due to the smaller size and mass of zinc compared to calcium but to be observed, it requires much longer reaction time scale than the one used in our experiment (MARTIN-GARIN et al., 2001).

Other ions or molecules could inhibit the HAP dissolution, such as  $\text{Al}^{3+}$  or saliva proteins (pyrophosphoric acid). CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN (1981) observe that pyrophosphoric acid, at a HAP surface coverage of  $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ , reduces the dissolution rate up to 90 % (at  $\text{pH} \approx 7$  and  $\text{SI} = -0.6$ ). These anions were shown to occupy the phosphate sites, and the sorption was described by the Langmuir equation. Cations such as  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  reduce the HAP dissolution rate by 70 % and 92 % respectively (at  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2}$  and  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$  respectively) (CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN, 1985). However the wild spread occurrence of such cation in natural apatite may compensate for this limited inhibitory effect, as tested by their systematic detection on well preserved bones (ELLIOTT and GRIME, 1993; REICHE et al., 1999).

## 6 CONCLUSION

The interactions of  $\text{Zn(II)}$  ions with synthetic hydroxylapatite surfaces were investigated in NaCl solutions at  $25^\circ\text{C}$  using a stirred flow through reactor. The flow-through technique allowed to maintain aqueous species concentrations below saturation levels with respect to secondary solid phases and to monitor the effect of zinc uptake on the dissolution kinetics of apatite. The experimental results were interpreted in two ways: Langmuir-like adsorption or pH-dependant surface complexation.

The flow-through experiments show the occurrence of a cation exchange mechanism between apatite surface calcium atoms and aqueous zinc ions, for high input zinc concentration (from  $0.2 \text{ mmol g}^{-1}$  zinc total moles per apatite mass) and at the very beginning of the experiment (first 2 hours). However surface complex formation onto the phosphate sites is the main mechanism occurring in all experiment, at any zinc concentrations and during all sorption times.

The experimental approach followed in the present study leads to more accurate measurement of amount of sorbed zinc than in batch type experiments, at low input zinc concentrations (around  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). The apatite mass and zinc concentration used were low enough to allow, with a continuous flow technique, the concentration of dissolution reaction products to remain low at any time. No precipitation or co-precipitation may have occurred



and blurred the interpretation of the sorption measurements. In this study, the amounts of adsorbed zinc were found to be lower than in previous observation in batch experiment studies. The total surface site concentration calculated using Langmuir isotherm is 4.5 sites  $\text{nm}^{-2}$  in batch (XU et al., 1994) and 3.6 sites  $\text{nm}^{-2}$  in the present study run with the same synthetic apatite. This total reactive surface site concentration, observed in our study corresponds to the 30.1 % of surface  $\equiv\text{POH}$  site concentration, as obtained from crystallographic value.

Fitting the experimental data by a surface complexation model (MinteqA2, ALLISON et al. (1991)), we noticed that the surface phosphate reactive groups are the main functional groups for zinc adsorption ( $\log K = 1.25$ ). The surface complexation model permits to take into account the entire available surface sites, while the Langmuir model takes into account only the sites involved in the maximal zinc surface coverage. Our study further shows that even when zinc surface coverage has reached its maximum value ( $0.479 \text{ mmol g}^{-1}$ ), the remaining phosphate surface sites are distributed among: protonated  $\equiv\text{POH}$  (1.11 %) and free  $\equiv\text{PO}^-$  (71.9 %) surface site.

As the input zinc concentration increases the apatite dissolution rate decreases. The zinc sorption inhibits the dissolution by up to 70 % compared to pure apatite. At maximum surface coverage, some sites are still available for mineral dissolution. Such inhibition may play an important role for biogenic apatites. Archeological bone cutefacts are indeed composed of apatite with large amounts of sorbed/substituted aluminium, nickel, zinc and iron (QUATTROPANI et al., 1999; REICHE et al., 1999).

This study has showed with a macroscopic approach the importance of zinc on the dissolution rate. Additional input data from other sources is clearly needed (as microscopic approaches), and this may be in part be provided by molecular approach such as the molecular dynamics. This later technique may help to differentiate the reactivity of different sites studying the zinc ion approach onto apatite surface.

## 7 REFERENCES

- Allison J. D., Brown D. S., and Novo-Gradac K. J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems. U.S. EPA.
- Arey J. S., Seaman J. C., and Bertsch P. M. (1999) Immobilization of Uranium in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition. *Environmental Science & Technology* **33**(2), 337-342.
- Avnimelech Y., Moreno E. C., and Brown W. E. (1972) Solubility and Surface Properties of Finely Divided Hydroxyapatite. *Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **77A**(1), 149-155.
- Charlet L. (1994) Reactions at the mineral-water interface. In *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives* (ed. G. B. a. W. Stumm), pp. 273-305. Kluwer Academic Publ.
- Chen X., Wright J. V., Conca J. L., and Peurrung L. M. (1997a) Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. *Environmental Science & Technology* **31**(3), 624-631.
- Chen X., Wright J. V., Conca J. L., and Peurrung L. M. (1997b) Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water, Air, and Soil pollution* **98**, 57-78.
- Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1979) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite - Dissolution in non-stoichiometric solutions at constant pH. *Journal of Crystal Growth* **47**, 671-679.
- Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1981) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite - IV. The effect of some biologically important inhibitors. *Journal of Crystal Growth* **53**, 42-54.
- Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1982) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite. *Journal of Crystal Growth* **57**, 21-26.
- Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1984) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **77**, 235-242.
- Christoffersen J., R. C. M., Arends J., and Höök M. (1994) Effects of aluminium (III) and fluoride on the demineralization of bovine enamel powder and hydroxyapatite; in vitro kinetic studies showing synergistic inhibition. *Journal of Crystal Growth* **137**, 545-552.
- Christoffersen M. R. and Christoffersen J. (1985) The Effect of Aluminum on the Rate of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite-A Contribution to the Understanding of Aluminum-Induced Bone Diseases. *Calcified Tissue International* **37**, 673-676.
- CRC Handbook of Chemistry & Physics. (1982-83) (ed. R. C. Weast).



- Elliott T. A. and Grime G. W. (1993) Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological burial sites using nuclear microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **B77**, 537-547.
- Fox J. L., Higuchi W. I., Fawzi M. B., and Wu M. S. (1978) A new Two-site Model for Hydroxyapatite Dissolution in Acidic media. *Journal of colloid and interface Science* **67**(2), 312-330.
- Griffith E. N., Katdare A., Fox J. L., and Higuchi W. I. (1978) Transmission Electron Microscopic confirmation of the morphological predictions of the Two-Site Model for Hydroxyapatite Dissolution. *Journal of colloid and Interface Science* **67**(2), 331.
- Grolimund D., Borkovec M., Federer P., and Sticher H. (1995) Measurement of Sorption isotherms with flow-through reactors. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2371-2321.
- Hodge and al e. (1938) *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**.
- Jeanjean J., Vincent U., and Fedoroff M. (1994) Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite induced by Sorption of Cadmium Ions. *Journal of Solid State Chemistry* **108**, 68-72.
- Langmuir D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall.
- Ma Q. Y., Logan T. J., and Traina S. J. (1995) Lead Immobilization from aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environmental science & Technology* **29**(4), 1118-1126.
- Manecki M., Maurice P. A., and Traina S. J. (2000) Uptake of aqueous Pb by Cl(-), F(-), and OH(-) apatites: Mineralogic evidence for nucleation mechanisms. *American Mineralogist* **85**, 932-942.
- Martin-Garin A., Van Cappellen P., and Charlet L. (2001) Cadmium Sorption on Calcite: A Stirred Flow-Through Reactor Study. *Submitted to Geochimica et Cosmochimica*.
- Mayer I. and Featherstone J. D. B. (2000) Dissolution studies of Zn-containing carbonated hydroxyapatites. *Journal of Crystal Growth* **219**, 98-101.
- Misra D. N. and Bowen R. L. (1981) Interaction of Zinc ions with Hydroxylapatite. In *Adsorption From Aqueous Solutions* (ed. P. H. Tewari), pp. 179-192.
- Nagy K. L. and Lasaga A. C. (1992) Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3093-3111.
- Nancollas G. H. and Tomazic B. (1974) Growth of calcium phosphate on hydroxyapatite crystals. Effect of supersaturation and ionic medium. *Journal of physical and Chemistry* **78**, 2218-2225.
- Nougier J. P. (1993) *Méthodes de calcul numérique*. Masson.
- Peaudecerf A., Porcher A., Chapron Y., and Charlet L. (in preparation) Molecular Dynamics Simulations of zinc ion aqueous species at the hydroxylapatite/water interface. *in preparation*.
- Perrone J. (1999) Etude des propriétés de retention des carbonate fluoroapatites vis-à-vis de Ni(II), Am(III) et Th(IV), Paris XI.
- Posner A. S., Blumenthal N. C., and Betts F. (1984) Chemistry and Structure of Precipitated Hydroxyapatites. In *Phosphate Minerals* (ed. J. O. N. a. P. B. Moore), pp. 330-350. Springer-Verlag.
- Quattropiani L., Charlet L., De Humley H., and Menu M. (1999) Early Palaeolithic bone diagenesis in the Arago cave at Tautavel, France. *Mineralogical Magazine* **63**(6), 801-812.
- Reiche I., Favre-Quattropiani L., Calligaro T., Salomon J., Bocherens H., Charlet L., and Menu M. (1999) Trace element composition of archaeological bone and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 656-662.
- Rootare H. M., Deitz V. R., and Carpenter F. G. (1962) Solubility product phenomena in hydroxyapatite-water systems. *Journal of Colloid and interface Science* **17**, 170-206.
- Sery A., Manceau A., and Greaves G. N. (1996) Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist* **81**, 864-873.
- Smith A. N., Posner A. M., and Quirk J. P. (1974) Incongruent Dissolution and Surface Complexes of Hydroxapatite. *Journal of Colloid and Interface Science* **48**(3), 442-449.
- Sposito G. A. (1986) Distinguishing adsorption from surface precipitation. In *Geochemical Process at Mineral Surfaces*, Vol. Symposium Series 323 (ed. J. A. D. a. K. H. Hayes), pp. 217-228. American Chemical Society.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons.
- Sudarsana K. and Young R. A. (1969) Significant Precision in Crystal Structural Details: Holly Springs Hydroxyapatite. *Acta Crystallographica B* **25**, 1534-1543.
- Suzuki T., Hatsushiika T., and Hayarkawa Y. (1981) Synthetic Hydroxapatites Employed as Inorganic Cation-exchangers. *J. chem. Soc., Faraday Trans. 1* **77**, 1059-1062.
- Thomann A., Voegel J. C., and Gramain P. (1990) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite powder - 3. PH and sample conditionig effects. *Calcif. Tissue Res.* **46**, 121-129.
- Thomann J. M., Voegel J. C., Gumpfer M., and Gramain P. (1989) Dissolution Kinetics of Human Enamel Powder - II. A Model Based on the formation of Self-Inhibiting Surface Layer. *Journal of Colloid and Interface Science* **132**(2), 403-412.



- Tiselius A., Hjerten S., and Levin O. (1956) Protein Chromatography on calcium phosphate columns. *Arch. Biochem. Biophys.* **65**, 132-155.
- Van Cappellen P. (1991) The Formation of Marine Apatite - A kinetic study, Yale University.
- Van Cappellen P., Charlet L., Werner S., and Paul W. (1993) A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3505-3518.
- Van Cappellen P. and Qiu L. (1997a) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep-Sea Research II* **44**, 1109-1128.
- Van Cappellen P. and Qiu L. (1997b) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Research II* **44**, 1129-1149.
- Van Der Lee J. (1998) Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. In *Technical Report*. Ecole des Mines de Paris.
- Villermaux J. (1995) *Génie de la réaction chimique, Conception et Fonctionnement des Réacteurs*. TEC & DOC.
- Wersin P., Charlet L., Karthein R., and Stumm W. (1989) From adsorption to precipitation: Sorption of Mn(II) on FeCO<sub>3</sub>(s). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2787-2796.
- Wu L., Forsling W., and Schindler P. W. (1991) Surface Complexation of Calcium minerals in Aqueous Solution 1. Surface Protonation at Fluorapatite-Water Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **147**(1), 178-185.
- Xu Y. and Schwartz F. W. (1994) Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology* **15**, 187-206.
- Xu Y., Schwartz F. W., and Traina S. J. (1994) Sorption of Zn(2+) and Cd(2+) on Hydroxyapatite Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **28**(8), 1472-1480.

## APPLICATION : INFLUENCE GÉOCHIMIQUE SUR LA CONSERVATION D'OSSEMENTS ARCHÉOLOGIQUES IN-SITU



## **8 APPLICATION : INFLUENCE GEOCHIMIQUE SUR LA CONSERVATION D'OSSEMENTS ARCHEOLOGIQUES IN-SITU.**

Sur une échelle de temps beaucoup plus importante que celle considérée dans les deux études précédentes, nous avons étudié l'évolution de l'apatite pendant 5000 ans dans un milieu naturel, sur un site archéologique. En effet, l'apatite est le composé minéral principal des os. L'étude a été réalisée sur un site archéologique lacustre du néolithique (Chalain, Jura) en collaboration avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France. Nous avons mené des analyses comparatives sur deux échantillons d'os et sur leur milieu d'enfouissement (eau poral et sédiments).

Pour étudier la géochimie de l'eau, nous avons calculé les activités, ainsi nous avons pu déterminer l'indice de saturation :

$$\text{Eq. 8.1 : } \Omega = \frac{IAP}{K}$$

où IAP désigne le produit d'activité ionique et K la constante de solubilité thermodynamique.

Cet indice nous permet de déterminer dans l'eau porale du sédiment quel minéral contrôle les éléments et quel est son niveau de saturation.

$IAP = K_s$ , s'il y a équilibre entre le minéral et la solution

$IAP > K_s$ , si la phase liquide est sursaturée

$IAP < K_s$ , si la phase liquide est sous-saturée



## 8.1 EQUILIBRE AVEC LES PHOSPHATES, CRISTALLISATION

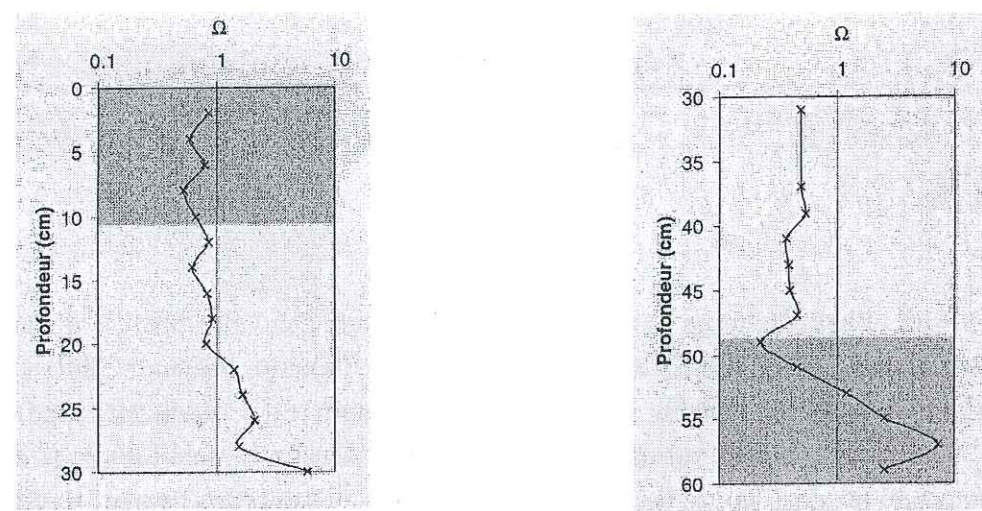


Figure 8.1 : Solubilité de l'hydroxylapatite dans deux couches archéologiques (représentées en grisé).

Les calculs de solubilité des minéraux phosphatés dans deux couches archéologiques, ont permis de mettre en évidence qu'une couche est en équilibre avec l'apatite et que l'autre est sursaturée. Thermodynamiquement la dissolution de l'apatite ne peut donc se réaliser. Or d'après nos observations au microscope, les ossements ont dû se dissoudre et se recristalliser pour former des cristaux plus stables et plus gros (règle d'Ostwald). Ainsi l'os de la zone où la solution est sursaturée doit avoir des cristaux de taille plus importante que celui de la zone saturée. Ce phénomène a été confirmé par une analyse au MET des os, se trouvant dans ces deux couches. Cette évolution s'accompagne d'une diminution de la solubilité (SCHINDLER et al., 1965).

## 8.2 PRESENCE D'IONS ETRANGERS DANS LES OS

Les ossements sont enrichis, par rapport aux os modernes, en : chlore, fluor, fer, manganèse, calcium. Les profils de concentration de ces éléments indiquent que ces ions sont abondants en surface de l'os. Les éléments comme le phosphore, le strontium et le zinc sont présents à des teneurs proches de celles observées dans des os modernes. Les ions magnésium(II) ont par contre été lessivés.

Les éléments sont contrôlés par la formation de carbonates. Les ions fer(II) sont proches de l'équilibre de la sidérite. Par contre, l'eau porale est sous saturée vis à vis de la solubilité des carbonates formés avec les autres éléments. Pour expliquer quels ions sont concentrés dans les os et lesquels ne le sont pas, nous nous sommes appuyés sur les données relatives à leur solubilité. L'ion magnésium est lessivé en raison de sa forte solubilité avec les phosphates. Les ions zinc et strontium restent, au contraire, dans les ossements. Les ossements ont conservé une partie de leur matière organique, qui a une forte affinité pour les éléments réduits, tels que fer(II) et du manganèse(II).

Ces éléments sont concentrés à la surface de l'os et peuvent inhiber la dissolution de l'apatite où être présents dans la structure de l'apatite et peuvent diminuer ainsi la solubilité de l'os.

## 8.3 ENVIRONNEMENT DE CALCITE ET ANOXIQUE

Le site se situe dans un milieu sédimentaire dominé par la calcite. La concentration en calcium étant tamponnée, la dissolution de l'apatite ne peut qu'être due à un excès de protons ou à un déficit d'ions phosphate. Le fait que les carbonates soient tamponnés par la calcite explique que l'environnement reste alcalin.

A partir de 70 cm la concentration en fer II est importante (environ  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), le milieu étant anoxique. Comme le lac est alimenté par des sources sous lacustres, le transport d'eau oxygénée ne doit pas être important. Dans un tel milieu, la matière organique se dégrade peu. Les os ont conservé jusqu'à 30 % de leur matière organique en 5000 ans. La partie de la matière organique dégradée provoque une augmentation d'alcalinité, ce qui favorise la précipitation de minéraux. On retrouve dans les os des précipitations des minéraux qui sont à l'équilibre dans l'eau porale des sédiments, tels la calcite et le quartz.



**The physico-chemical environment of well preserved  
archaeological bones**

**—The Chalain Lake case—**

A. Peaudecerf<sup>1</sup>, I. Reiche<sup>2\*</sup>, L. Charlet<sup>1</sup>, M. Menu<sup>2</sup> and P. Petrequin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Environmental Geochemistry Group, L.G.I.T., Observatory of Grenoble, BP 53,  
38041 Grenoble cedex 9

<sup>2</sup> Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), 6, rue des  
pyramides 75041 Paris cedex 01

<sup>3</sup> Laboratoire de Chrono-Ecologie, UMR 6565 CNRS, UFR Sciences et Techniques,  
16, route de Gray, 25030 Besançon cedex



## 1 INTRODUCTION

Lacustrine sites are characterized by a very well-preserved archaeological remains, especially materials made of organic matter. For instance, the Neolithic site of lake Chalain, dated from about the 27-26 century B. C., in the Jura department, France, presents a large amount of archaeological bones and wood remains. Bones consist of an intimate mixture of an organic fraction, mainly collagen, and of an inorganic phase composed of poorly crystallised carbonate-hydroxylapatite. Within the Neolithic site, these objects have been buried about 5000 years long. During this period, bones has been subjected to diverse alteration processes, such as dissolution, hydrolysis, recrystallisation, reorganisation of the organic matrix, diffusion and precipitation of secondary minerals as a function of the adjacent environmental conditions.

In many cases, the mineral fraction resists best to diagenesis. Thus, altered bones contain mainly poorly recrystallised hydroxylapatite, which has taken up various dissolved elements, after a relatively short burial time. Bone is for this reason an adequate substrate to study long term alteration of apatites in sediments. In order to study the impact of sediment environmental conditions on the bone apatite preservation, we analysed simultaneously bone, water and sediment composition. ICP-AES and Capillary ion chromatography permit to analysis major, minor and trace element of pore water whereas Proton induced X-ray and gamma-ray emission (PIXE/PIGE) allow to precise elemental analysis as well as depth profiling of the archaeological bone samples. X-ray diffraction and electron microscopy and diffraction lead to structural identification of mineral bones and of mineral sediments. Precisely, TEM is providing morphological and micro-structural localised information for individual crystals, which is complementar to X-ray diffraction and its global crystallographic information.

## 2 MATERIALS AND METHODS

### 21 Study site and sampling method

The Chalain neolithic archaeological site (3850-2600 B. C.) is located at the bottom and on the shores of Chalain Lake, Jura department, France at 500 m height (Figure 8.2). It has a surface area of 2.3 km<sup>2</sup> and an average and maximum depth of 16.2 m and 32 m,

respectively. The water residence time is approximately 10-11 months. The water shed is karstic, with little superficial water flow (DRASS\_FRANCHE-COMTÉ, 1996). The underlying geology is composed of glacial morainic alluviums made of calcite and clay minerals (GUILLAUME and GUILLAUME, 1965). At the bottom of the lake, archaeological layers were found to alternate with chalk layers. At the subaquatic lake, the site 21, archaeological layers are overlying on the lake bottom, and their name is CH12 and CH12/14 (Figure 8.3). We have chosen this site because there was not yet excavation and it was not perturbed.

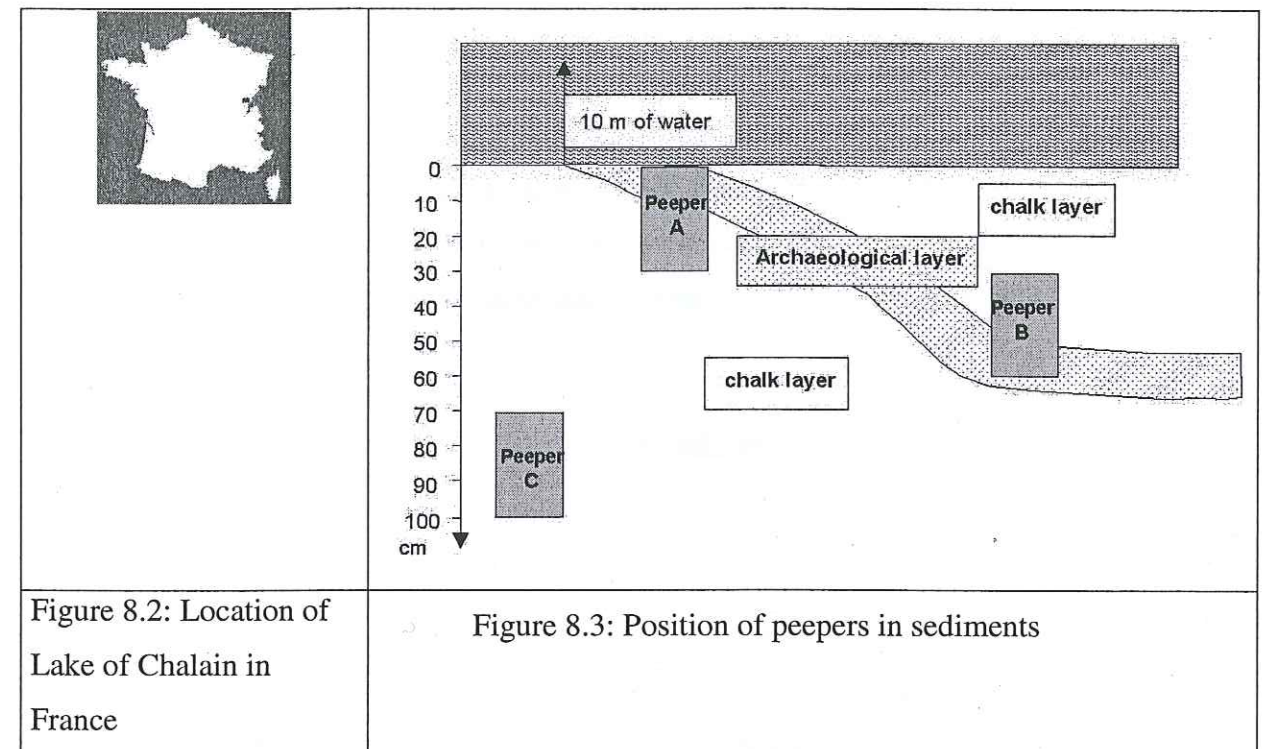


Figure 8.2: Location of Lake of Chalain in France

Figure 8.3: Position of peepers in sediments

### 22 Sampling procedures

Pore water was sampled by a dialysis technique (MASON et al., 1998) which is a suitable sampling method for such a soft material. Dissolved compounds diffuse from sediment water through a porous membrane (Millipore, HAW P00010, 0.45 µm) to 20mL compartments initially filled with desionised deoxygenated water. Three dialysers (or peepers) had been inserted in lake sediments in September 1998 (at a depth of 10 m and in a 10 °C water) (see Figure 8.3 for exact location). The first peeper was in the archaeological layer CH12, the second in the layer CH12/14 and the third was deeper. We named the environment of each peeper A, B and C respectively. Four weeks after their implantation in the sediment, the peepers were extracted and water was quickly sampled, protected from air and subsamples were acidified for cations analysis.



At the same location, once the peepers were taken out, some surrounding sediment solid phases, some free lake water and two archaeological bone fragments were sampled. The later are hand a left *radius* bone of an ox in environment A, and a *zygomatic* deer bone in environment B.

### 23 Pore water analysis

Several non conservative species were analysed immediately after sampling: the pH and the redox potential (WTW pHmeter 197). Ferrous iron was analysed by the phenanthroline method (JEFFREY et al., 1989; colorimetry with Hach DR2010). 9 ml of each water sample were acidified for further ICP-AES analysis at the laboratory (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Sr, Al, P). Another 4 ml were kept for chloride, nitrate and sulphate analysis by Capillary ion chromatography (Waters Capillary Ion Analyzer Millipore).

### 24 Saturation index computation

Single ion activities were calculated based on their concentration and on activity coefficients computed with the Debye-Hückel formulae (APPELO and POSTMA, 1993).

Carbonate concentration was estimated assuming equilibrium with the calcite. This may be considered an underestimate concentration since iron reduction coupled to organic matter may release large amounts of bicarbonate in the archaeological layer. PH values allowed the computation of bicarbonates ion concentration and the different species of the different components were calculated (Table 8.1). With concentrations of all species, the charge balance equation was used to calculate the Sodium concentration. The Ionic strength and activity coefficients were computed with the Davies equation (APPELO and POSTMA, 1993). Calculations were carried out in an iterative until there were a difference 0.0006 % between the last and the previous ionic strength values.

Table 8.1: Equilibrium thermodynamic constants of aqueous reactions.<sup>a</sup>: (VAN DER LEE, 1998), <sup>b</sup>: (APPELO and POSTMA, 1993)

Aqueous reaction	LogK at 10°C *LogK at 25°C
$\text{H}_2\text{O}=\text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14,52 <sup>a</sup>
$\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{HPO}_4^{2-}$	12,48 <sup>a</sup>
$2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	19,73 <sup>a</sup>
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{CaHPO}_4$	2,61 <sup>a</sup>
$\text{CO}_{2g}=\text{CO}_{2aq}$	-1,28 <sup>b</sup>
$\text{CO}_{2aq} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6,44 <sup>b</sup>
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$	10,47 <sup>a</sup>
$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaHCO}_3^+$	1,00 <sup>a</sup>
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$	3,09 <sup>a</sup>
$\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{FeHCO}_3^+$	2* <sup>a</sup>
$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3$	4,38* <sup>a</sup>
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4$	2,24 <sup>a</sup>
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	-5,45 <sup>a</sup>
$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-11,14 <sup>a</sup>
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-18,45 <sup>a</sup>
$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-24,34 <sup>a</sup>
$\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{AlSO}_4^+$	3,41 <sup>a</sup>
$\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	4,88 <sup>a</sup>
$\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{MnHCO}_3^+$	1,95* <sup>a</sup>
$\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MnCO}_3$	4,9* <sup>a</sup>
$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3$	6,73* <sup>a</sup>
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	9,83* <sup>a</sup>
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	-8* <sup>a</sup>
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-13,68* <sup>a</sup>
$\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CuHCO}_3^+$	2,7* <sup>a</sup>
$\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$	1,43 <sup>a</sup>
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	10,64* <sup>a</sup>
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$	-7,71* <sup>a</sup>
$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PbCO}_3$	7,24* <sup>a</sup>
$\text{Pb}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{PbHCO}_3^+$	2,9 <sup>a</sup>



For various minerals the saturation indices  $\Omega$  was determined according to:

$$\text{Eq. 8.2: } \Omega = \frac{IAP}{K}$$

where IAP and K stand for the observed ion activity product and the corresponding equilibrium constant (often called solubility product, with values given in Table 8.2), respectively.

Table 8.2: Solubility of minerals <sup>a</sup>: (VAN DER LEE, 1998), <sup>b</sup>: (APPELO and POSTMA, 1993), <sup>c</sup>: (RIMSTIDT, 1997), <sup>d</sup>: (RIMSTIDT and BARNES, 1980), <sup>e</sup>: (NANCOLLAS and TOMAZIC, 1974b), <sup>f</sup>: (SPOSITO, 1984), <sup>g</sup>: (VAN CAPPELLEN, 1991), <sup>h</sup>: (VEILLARD and TARDY, 1984), <sup>i</sup>: (NRIAGU, 1984)

Mineral	Reaction	LogK at 10°C *LogK at 25°C
Siderite	$\text{FeCO}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10,45 <sup>a</sup>
Magnesite	$\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-7,79 <sup>a</sup>
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-16,11 <sup>a</sup>
Calcite	$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,39 <sup>a</sup>
Anhydrite	$\text{CaSO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4,29 <sup>a</sup>
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	17,89 <sup>a</sup>
quartz	$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	-4,18 <sup>c</sup>
Amorphe	$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2,95 <sup>d</sup>
Strontianite	$\text{SrCO}_3(\text{s}) = \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9,26 <sup>a</sup>
Celestite	$\text{SrSO}_4(\text{s}) = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-6,59 <sup>a</sup>
Strontianite	$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	15,2 <sup>a</sup>
Rhodochrosite	$\text{MnCO}_3(\text{s}) = \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-11,07 <sup>a</sup>
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	24,00 <sup>a</sup>
TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	-28,94 <sup>*e</sup>
DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{HPO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-6,68 <sup>*e</sup>
DCP	$\text{CaHPO}_4(\text{s}) = \text{HPO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-6,9 <sup>*f</sup>
HAP	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) = 3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	-57,5 <sup>*g</sup>
OCP	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) = 3\text{PO}_4^{3-} + 4\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+$	-47 <sup>*e</sup>
	$\text{MgHPO}_4(\text{s}) + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	1.39 <sup>*h</sup>
	$\text{SrHPO}_4(\text{s}) + \text{H}^+ = \text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.29 <sup>*h</sup>
	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	15.82 <sup>*h</sup>

Mineral	Reaction	*LogK at 25°C
TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	10.18 <sup>*h</sup>
	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	9.20 <sup>*h</sup>
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	7.06 <sup>*h</sup>
	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2.21 <sup>*h</sup>
	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-4.43 <sup>*h</sup>
	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}(\text{s}) = 3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^-$	-53.62 <sup>*h</sup>
	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s}) = 3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + \text{F}^-$	-60.14 <sup>*h</sup>
	$\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) = 3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	-63.1 <sup>*i</sup>
	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) = 3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$	-65.6 <sup>*i</sup>
	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) = 3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	-77.34 <sup>*h</sup>
	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}(\text{s}) = 3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^-$	-84.4 <sup>*i</sup>

## 25 Sediments analysis:

XRD patterns for total mineralogy analysis were recorded with SIEMENS D501 diffractometer using a 0.04° step size and 6 s counting time per step and Co K<sub>α</sub> radiation. Total elemental composition was determined by X-ray fluorescence (SIEMENS SRS 303). To analyse the clay fraction (<2 μm), sediment suspensions were initially washed with acid and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution to remove the calcite and the organic matter respectively, then subsamples were separated by centrifugation to obtain the fraction inferior to 2 μm (MOORE and REYNOLDS, 1989). XRD patterns for the fine fraction were recorded on the slides using a 0.04° step size and 6 s counting time per step.

The sediment were also analysed for total organic carbon by the laboratory INRA (Arras). They are determined by calorimetric spectrometry, after an oxidation in sulfochromic environment (JEFFREY et al., 1989).

## 26 Bone preparation and analysis

Bone fragments were cleaned in deionised water, cut using a diamond saw and polished with finely grained SiC paper in order to obtain a flat surface for elemental analysis and depth profiling by Proton induced X-ray and gamma-ray emission (PIXE/PIGE). After polishing, the samples were immersed in deionised water and cleaned ultrasonically from



eventual SiC grains. PIXE and PIGE measurements were carried out simultaneously on AGLAE (*Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire*), the particle accelerator facility at the C2RMF, Paris, France (MENU et al., 1990). These emissions techniques are very sensitive and non destructive and provide the major, minor and trace elemental composition of the sample surface with a depth of analysis of some tens of micrometers. They have already been used in the past to analyse archaeological bones excavated from a range of different burial environments (BOSCHER-BARRÉ and TROCELLIER, 1993; COOTE and VICKRIDGE, 1988; ELLIOTT and GRIME, 1993; QUATTROPANI et al., 1999; REICHE et al., 1999).

The experimental set-up and the conditions are described in detail elsewhere (QUATTROPANI et al., 1999; REICHE et al., 1999; REICHE et al., 2000). PIXE measurement was used to determine the chemical compound of bone mineral from the major to trace elements. The limit of detection is commonly between 5 and 30 ppm for the heavy trace elements (heavier than titanium) and between 100 and 300 ppm for the light elements (Na-Ca).

PIGE measurements were used to determine the fluorine content of the bones. Fluorine is evaluated through the two  $^{19}\text{F}(\text{p}, \text{p}'\gamma)^{19}\text{F}$  nuclear reactions emitting  $\gamma$ -rays of 110 and 197 keV, respectively. The  $\gamma$ -rays were detected by a HPGe detector at an angle of  $45^\circ$  with the incident proton beam. As a fluorine standard, we used a polished crystal of fluorapatite. The amount of fluorine in this standard was measured in solution after dissolution of the crystal, by potentiometry using a F specific electrode, giving a 3.27 wt% fluorine content. The glass standards used for PIXE were also used as references for the sodium content measurements.

The bone sections were directly placed in front of the external proton beam for the PIXE and PIGE analyses. It was not necessary to coat the samples with a conductive layer, as charge was dissipated in air. By step translation of the sample in front of the beam between each measurement and precisely recording the length of the step (about 0.5 or 1 mm), concentration profiles along the bone sections were determined.

A small bone section was cut and finely ground in agate mortar prior to X-ray diffraction for structural analysis. X-ray powder data were collected on an automated Siemens D5000 diffractometer, operating in a step scan mode using Co  $K_\alpha$  radiation. The measurements were carried out between  $10$  and  $80^\circ 2\theta$  with a  $0.02^\circ 2\theta$  step and a counting of 12s per step.

Some mg of the obtained powder were separated for Transmission electron microscopy. The preparation for TEM observations involved the deposit of a drop of ethanol, containing ultrasonically dispersed powder, onto a carbon-coated gold grid. Transmission electron microscopy observations were made on a 200 kV *Jeol* electron microscope equipped with a Link Isis X-ray analysis system (EDX). The electron beam does not affect crystal structure.

### **3 RESULTS**

#### **3.1 Pore water composition**

The peepers were located at different depths (Figure 8.3). The peeper A has its upper part in the archaeological layer at the interface between the water and sediments and the lower part is in a chalk layer. The peeper B is installed deeper in sediments and intersects a chalk layer at the top and the archaeological layer at the bottom. The third peeper C is deeper in the chalk.

The Eh and pH values decrease with depth (Table 8.3), with a pH value equals about to 7.55 in the archaeological layer. We observe that the environment becomes more anoxic with the depth. At the water/sediment interface the Eh value is 357 mV but only 82 mV at 74 cm (peeper C). This anoxia leads to a high ferrous ion concentration. In depth, the ferrous concentration is ten times higher than in the pore water near the surface, and the Mn concentration is twice.

Calcium is the most abundant soluble cation under these sediment conditions. The analysed elements such as Mg, Cl and Si ion and deeply the Fe ions are abundant. The Ca, Mg, Sr, Pb, Cu, Cl and Si concentrations increase also with depth. Aqueous Al and Zn concentration values are under detection limit in depth. The vertical profile of the sulphate and nitrate concentrations are about constant. Phosphate occurs at very low concentration levels.

The archaeological layer is becoming richer in iron, and strontium. In environment B, the archaeological layer is also rich in dissolved manganese phosphate, lead, chlorine and copper. In the environment A it is the chalk layer which is rich in ionic concentrations (Cl, Al,  $\text{PO}_4$ ).



Table 8.3: Total concentrations of aqueous ions

depth in cm	Total concentration in mol/L of A														
	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	pH	Eh in V	[Al <sup>3+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]	[Fe <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Mn <sup>2+</sup> ]	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	[Pb <sup>2+</sup> ]	[Si]	[Sr <sup>2+</sup> ]
0	2,58E-06	1,74E-08	1,88E-06	7,6803	0,3575	1,70E-07	8,20E-04	1,00E-08	2,80E-07	6,19E-05	1,06E-08		8,14E-09	2,92E-06	2,92E-07
2	2,31E-05	3,55E-06	4,26E-06	7,6624	0,353	2,25E-07	9,99E-04	1,16E-07	6,16E-06	6,03E-05	1,78E-07	3,82E-07	2,18E-08	2,75E-05	3,20E-07
4	2,27E-05	6,52E-07	2,98E-06	7,6445	0,353	1,69E-07	8,94E-04	1,52E-07	6,32E-06	5,73E-05	2,25E-07	3,67E-07	2,49E-08	2,83E-05	3,05E-07
6	2,85E-05	8,46E-07	2,55E-06	7,70715	0,354	4,72E-08	8,88E-04	1,41E-07	6,55E-06	5,72E-05	1,61E-07	3,67E-07	1,12E-08	2,86E-05	3,06E-07
8	3,17E-05	1,11E-06	2,71E-06	7,59975	0,352	1,58E-07	8,83E-04	1,57E-08	4,36E-06	5,54E-05	1,56E-07	4,18E-07		2,95E-05	2,76E-07
10	2,80E-05	1,06E-06	2,72E-06	7,5908	0,353	9,75E-08	8,35E-04	4,86E-08	4,80E-06	5,31E-05	1,54E-07	6,32E-07	8,72E-09	3,10E-05	2,82E-07
12		8,10E-07	2,59E-06	7,6087	0,354	6,49E-08	8,26E-04	1,07E-08	4,40E-06	5,24E-05	1,54E-07	7,42E-07	9,27E-09	3,03E-05	2,76E-07
14	2,77E-05	8,03E-07	2,59E-06	7,5013	0,289	1,25E-07	9,77E-04	3,83E-07	9,24E-06	6,24E-05	2,59E-07	6,54E-07	5,53E-08	3,49E-05	4,25E-07
16	2,98E-05	6,10E-07	2,46E-06	7,5192	0,289	1,36E-07	1,00E-03	3,58E-07	1,01E-05	6,18E-05	2,66E-07	7,55E-07	1,92E-08	3,73E-05	4,18E-07
18		9,18E-07	2,84E-06	7,5729	0,287	8,32E-08	9,61E-04	1,20E-07	5,86E-06	5,75E-05	1,92E-07	6,87E-07		3,52E-05	4,05E-07
20	4,20E-05	9,94E-07	2,50E-06	7,4476	0,188	5,51E-08	8,59E-04	5,05E-08	6,35E-06	5,39E-05	1,78E-07	1,56E-06	1,34E-08	3,60E-05	2,51E-07
22	7,37E-05	7,64E-07		7,5013	0,178	5,06E-08	8,78E-04	3,44E-08	6,07E-06	5,19E-05	1,86E-07	1,89E-06	3,66E-09	3,65E-05	2,87E-07
24	1,17E-04	1,41E-06	7,30E-06	7,5192	0,2005	1,14E-07	8,54E-04	4,70E-08	6,32E-06	5,27E-05	1,89E-07	2,16E-06	1,35E-08	4,00E-05	2,57E-07
26				7,5192	0,198	4,65E-08	9,07E-04	7,12E-08	7,66E-06	5,35E-05	2,12E-07	2,33E-06		4,11E-05	2,91E-07
28	1,26E-04		9,31E-07	7,4476	0,208	7,46E-06	9,22E-04	1,64E-08	3,82E-06	5,36E-05	2,18E-07	2,52E-06		4,21E-05	2,80E-07
30	1,10E-03	4,00E-07	5,32E-07	7,5371	0,211	4,69E-06	1,17E-03	4,44E-08	8,21E-06	6,41E-05	3,02E-07	3,94E-06		4,96E-05	4,64E-07

depth in cm	Total concentration in mol/L of B													
	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	pH	Eh in V	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]	[Fe <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Mn <sup>2+</sup> ]	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	[Pb <sup>2+</sup> ]	[Si]	[Sr <sup>2+</sup> ]
31	3,81E-04			7,68	0,249	1,02E-03		5,09E-06	5,34E-05	1,12E-07	2,02E-07		2,67E-05	2,81E-07
33	5,21E-05	6,17E-07	2,99E-06	7,66	0,302	1,02E-03		4,83E-06	5,24E-05	1,16E-07			2,63E-05	3,01E-07
35	5,78E-05	1,15E-06	3,22E-06	7,64	0,298	9,82E-04		4,91E-06	5,17E-05	1,14E-07		6,96E-09	2,68E-05	3,03E-07
37	6,45E-05	6,76E-07	5,28E-06	7,64	0,297	9,89E-04		4,90E-06	5,22E-05	1,08E-07	2,47E-07	5,67E-09	2,68E-05	2,95E-07
39	6,02E-05	7,98E-07	2,46E-06	7,68	0,291	9,83E-04		4,21E-06	5,21E-05	1,07E-07	2,27E-07	9,83E-09	2,78E-05	2,90E-07
41	7,27E-05	9,99E-07	2,52E-06	7,63	0,292	9,71E-04	4,01E-08		5,16E-05	1,07E-07	2,07E-07	1,20E-08	2,79E-05	3,24E-07
43	6,68E-05	5,18E-07	2,71E-06	7,52	0,292	1,19E-03	2,58E-07	3,67E-06	1,19E-04	2,19E-07	2,40E-07	5,55E-09	2,99E-05	5,12E-07
45		2,65E-07	2,74E-06	7,61	0,286	9,82E-04		3,21E-06	5,05E-05	9,73E-08	2,36E-07	3,65E-08	2,90E-05	2,64E-07
47	7,04E-05	4,13E-07	2,51E-06	7,59	0,286	1,03E-03		3,80E-06	5,08E-05	1,06E-07	2,71E-07	5,27E-09	2,98E-05	2,76E-07
49	5,46E-05		1,13E-06	7,57	0	9,01E-04			6,04E-05	8,78E-08	1,91E-07	5,24E-09	2,67E-05	2,95E-07
51	6,16E-05		7,76E-07	7,56	0,276	1,08E-03		4,37E-06	5,09E-05	1,25E-07	2,93E-07	1,06E-08	3,26E-05	3,05E-07
53	6,13E-05			7,54	0,257	1,68E-03	1,69E-07	4,86E-06	8,92E-05	2,20E-07	3,49E-07	1,65E-08	3,43E-05	4,98E-07
55	5,50E-05		9,53E-07	7,50	0,252	1,66E-03	4,04E-07	9,78E-06	1,05E-04	3,17E-07	8,96E-07	2,72E-07	3,57E-05	5,18E-07
57	1,12E-04		4,00E-06	7,50	0,232	2,30E-03	2,77E-07	7,79E-06	1,18E-04	4,30E-07	1,69E-06	2,20E-08	3,72E-05	6,72E-07
59	4,40E-04	5,41E-07	2,43E-07	7,45	0,228	1,61E-03		4,34E-06	5,33E-05	2,40E-07	1,29E-06	1,19E-08	3,86E-05	3,63E-07

depth in cm	Total concentration in mol/L of C													
	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	pH	Eh in V	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]	[Fe <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Mn <sup>2+</sup> ]	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	[Pb <sup>2+</sup> ]	[Si]	[Sr <sup>2+</sup> ]
72				7,20	0,084	2,31E-03		9,84E-05	1,52E-04	1,28E-06	2,45E-07		1,03E-04	9,71E-07
74	3,24E-05	1,10E-06	2,57E-06	7,27	0,082	2,17E-03	4,24E-07	8,19E-05	1,41E-04	1,13E-06	2,01E-07		9,48E-05	8,29E-07
76	6,97E-05	1,81E-06	1,61E-06	7,32	0,084	1,53E-03	3,90E-07	8,73E-05	6,37E-05	9,73E-07	2,11E-07	3,87E-08	9,32E-05	4,05E-07
78	4,79E-05	1,01E-06	2,71E-06	7,27	0,088	1,89E-03	1,96E-07	8,20E-05	6,43E-05	1,29E-06	2,07E-07	4,11E-08	9,21E-05	3,90E-07
80	5,26E-05	9,39E-07	2,59E-06	7,23	0,092	1,59E-03	2,44E-07	8,20E-05	1,09E-04	9,21E-07	2,44E-07	3,74E-08	9,19E-05	5,47E-07
82	4,65E-05	7,59E-07	1,45E-06	7,20	0,095	1,37E-03	3,08E-07	6,16E-05	6,27E-05	7,42E-07		5,01E-08	8,97E-05	3,51E-07
84	6,45E-05	1,37E-06	1,72E-06	7,20	0,101	1,86E-03	1,08E-07	6,02E-05	1,59E-04	9,95E-07	3,77E-07	3,71E-08	9,70E-05	8,08E-07
86	6,59E-05	8,60E-07	2,21E-06	7,25	0,099	2,55E-03	6,07E-07	5,87E-05	1,37E-04	9,37E-07	2,60E-07	6,21E-08	9,72E-05	8,13E-07
88	1,76E-04	6,65E-07	1,41E-06	7,20	0,11	2,09E-03	3,63E-07	4,78E-05	1,29E-04	9,16E-07	2,34E-07	3,13E-08	9,63E-05	7,23E-07
90	8,66E-05	6,90E-07	6,76E-07	7,02	0,11	1,53E-03	3,93E-07	5,03E-05	6,27E-05	6,65E-07	1,87E-07	3,82E-08	9,40E-05	3,64E-07
92	1,04E-04	8,44E-07	2,58E-06	6,98	0,107	2,50E-03	1,02E-07	5,17E-05	1,26E-04	8,03E-07	2,07E-07	1,52E-08	9,39E-05	7,06E-07
94	1,40E-04			7,00	0,107	1,52E-03	3,30E-07	4,90E-05	6,26E-05	5,94E-07		3,22E-08	9,16E-05	3,57E-07
96	1,23E-04		8,68E-07	6,97	0,132	1,59E-03	1,42E-07	4,81E-05	6,26E-05	5,65E-07	2,13E-07	2,36E-08	9,45E-05	3,73E-07
98	1,61E-04	7,77E-07	2,10E-06	6,99	0,141	1,90E-03	4,67E-07	5,69E-05	1,36E-04	7,39E-07	2,27E-07	4,03E-08	9,10E-05	6,95E-07
100	1,01E-04			7,00	0,132	2,99E-03	3,36E-07	4,59E-05	7,45E-05	7,10E-07	2,24E-07	3,44E-08	4,15E-05	4,39E-07



Table 8.4: Activities of aqueous ions

depth in cm	Activity in mol/L of A														
	(Cl <sup>-</sup> )	(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	(H <sup>+</sup> )	(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	(Al <sup>3+</sup> )	(Ca <sup>2+</sup> )	(Cu <sup>2+</sup> )	(Fe <sup>2+</sup> )	(Mg <sup>2+</sup> )	(Mn <sup>2+</sup> )	(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	(Pb <sup>2+</sup> )	(Si(OH) <sub>4</sub> )	(Sr <sup>2+</sup> )
2	2.16E-05	2.70E-06	2.86E-06	2.18E-08	5.36E-06	5.45E-14	7.59E-04	1.15E-09	3.13E-06	4.58E-05	7.72E-08	1.80E-12	1.66E-10	2.75E-05	2.43E-07
4	2.11E-05	4.88E-07	2.00E-06	2.27E-08	6.07E-06	4.64E-14	6.69E-04	1.47E-09	2.99E-06	4.29E-05	9.01E-08	1.57E-12	1.65E-10	2.83E-05	2.28E-07
6	2.66E-05	6.43E-07	1.73E-06	1.96E-08	6.02E-06	7.63E-15	6.76E-04	1.19E-09	3.29E-06	4.35E-05	6.77E-08	1.97E-12	7.64E-11	2.86E-05	2.32E-07
8	2.94E-05	8.23E-07	1.80E-06	2.51E-08	6.24E-06	6.31E-14	6.51E-04	1.63E-10	1.95E-06	4.09E-05	5.95E-08	1.51E-12		2.95E-05	2.04E-07
10	2.59E-05	7.77E-07	1.80E-06	2.57E-08	6.66E-06	4.12E-14	6.10E-04	4.93E-10	2.06E-06	3.88E-05	5.61E-08	2.16E-12	5.12E-11	3.10E-05	2.06E-07
12		5.95E-07	1.72E-06	2.46E-08	6.70E-06	2.36E-14	6.07E-04	1.05E-10	1.92E-06	3.85E-05	5.65E-08	2.71E-12	5.44E-11	3.03E-05	2.03E-07
14	2.56E-05	5.81E-07	1.67E-06	3.15E-08	5.75E-06	1.16E-13	7.07E-04	4.92E-09	3.90E-06	4.51E-05	9.51E-08	1.66E-12	3.70E-10	3.49E-05	3.07E-07
16	2.75E-05	4.45E-07	1.60E-06	3.03E-08	5.57E-06	1.10E-13	7.30E-04	4.58E-09	4.44E-06	4.51E-05	1.01E-07	2.08E-12	1.34E-10	3.73E-05	3.05E-07
18		6.79E-07	1.87E-06	2.67E-08	5.72E-06	4.26E-14	7.11E-04	1.38E-09	2.67E-06	4.25E-05	7.52E-08	2.30E-12		3.52E-05	2.99E-07
20	3.84E-05	6.93E-07	1.58E-06	3.57E-08	6.79E-06	7.62E-14	5.99E-04	6.02E-10	2.28E-06	3.76E-05	5.58E-08	3.01E-12	7.25E-11	3.60E-05	1.75E-07
22	6.77E-05	5.45E-07		3.15E-08	6.49E-06	4.56E-14	6.27E-04	4.03E-10	2.40E-06	3.70E-05	6.34E-08	4.59E-12	2.13E-11	3.65E-05	2.04E-07
24	1.08E-04	1.01E-06	4.71E-06	3.03E-08	6.67E-06	8.75E-14	6.10E-04	5.28E-10	2.50E-06	3.76E-05	6.42E-08	5.57E-12	7.71E-11	4.00E-05	1.83E-07
26				3.03E-08	6.21E-06	3.66E-14	6.55E-04	8.45E-10	3.16E-06	3.87E-05	7.56E-08	6.19E-12		4.11E-05	2.10E-07
28	1.16E-04		5.89E-07	3.57E-08	6.27E-06	1.06E-11	6.49E-04	2.08E-10	1.44E-06	3.78E-05	7.18E-08	4.99E-12		4.21E-05	1.97E-07
30	1.02E-03	2.90E-07	3.37E-07	2.90E-08	4.79E-06	3.18E-12	8.49E-04	5.94E-10	3.83E-06	4.65E-05	1.23E-07	1.12E-11		4.96E-05	3.37E-07

178

depth in cm	Activity in mol/L of B														
	(Cl <sup>-</sup> )	(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	(H <sup>+</sup> )	(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	(Ca <sup>2+</sup> )	(Cu <sup>2+</sup> )	(Fe <sup>2+</sup> )	(Mg <sup>2+</sup> )	(Mn <sup>2+</sup> )	(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	(Pb <sup>2+</sup> )	(Si(OH) <sub>4</sub> )	(Sr <sup>2+</sup> )	
31	3.55E-04			2.09E-08	5.27E-06	7.72E-04		2.62E-06	4.04E-05	4.90E-08	9.89E-13		2.67E-05	2.13E-07	
33	4.87E-05	4.69E-07	2.00E-06	2.18E-08	5.26E-06	7.73E-04		2.47E-06	3.99E-05	5.06E-08		4.41E-11	2.63E-05	2.29E-07	
35	5.39E-05	8.71E-07	2.15E-06	2.27E-08	5.49E-06	7.41E-04		2.44E-06	3.90E-05	4.82E-08		7.27E-11	2.68E-05	2.29E-07	
37	6.01E-05	5.11E-07	3.53E-06	2.27E-08	5.45E-06	7.46E-04		2.44E-06	3.94E-05	4.58E-08	1.09E-12	8.92E-11	2.68E-05	2.23E-07	
39	5.63E-05	6.08E-07	1.66E-06	2.09E-08	5.43E-06	7.49E-04		2.16E-06	3.97E-05	4.66E-08	1.13E-12	4.19E-11	2.78E-05	2.21E-07	
41	6.76E-05	7.49E-07	1.68E-06	2.36E-08	5.59E-06	7.28E-04	4.23E-10		3.87E-05	4.40E-08	8.46E-13		2.79E-05	2.43E-07	
43	6.20E-05	3.85E-07	1.74E-06	3.03E-08	4.59E-06	8.86E-04	3.74E-09	1.76E-06	8.82E-05	9.24E-08	6.93E-13	3.14E-10	2.99E-05	3.80E-07	
45		1.98E-07	1.82E-06	2.46E-08	5.53E-06	7.36E-04		1.54E-06	3.79E-05	4.00E-08	9.14E-13	3.82E-11	2.90E-05	1.98E-07	
47	6.54E-05	3.09E-07	1.66E-06	2.57E-08	5.28E-06	7.70E-04		1.83E-06	3.80E-05	4.40E-08	9.87E-13	3.97E-11	2.98E-05	2.06E-07	
49	5.05E-05		7.41E-07	2.67E-08	6.15E-06	6.61E-04			4.43E-05	3.30E-08	6.25E-13	6.75E-11	2.67E-05	2.16E-07	
51	5.72E-05		5.07E-07	2.79E-08	5.08E-06	8.01E-04		2.07E-06	3.78E-05	5.17E-08	9.47E-13		3.26E-05	2.26E-07	
53	5.73E-05			2.90E-08	3.17E-06	1.28E-03	2.89E-09	2.72E-06	6.81E-05	1.11E-07	1.16E-12	2.12E-10	3.43E-05	3.80E-07	
55	5.13E-05		5.93E-07	3.15E-08	3.24E-06	1.26E-03	7.37E-09	5.30E-06	7.97E-05	1.55E-07	2.61E-12	3.37E-09	3.57E-05	3.92E-07	
57	1.04E-04		2.29E-06	3.15E-08	2.40E-06	1.70E-03	5.59E-09	4.43E-06	8.71E-05	2.26E-07	4.55E-12	3.55E-10	3.72E-05	4.95E-07	
59	4.08E-04	4.01E-07	1.49E-07	3.57E-08	3.40E-06	1.20E-03		2.19E-06	3.94E-05	1.10E-07	2.99E-12	1.37E-10	3.86E-05	2.69E-07	

depth in cm	Activity in mol/L of C														
	(Cl <sup>-</sup> )	(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	(H <sup>+</sup> )	(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	(Ca <sup>2+</sup> )	(Cu <sup>2+</sup> )	(Fe <sup>2+</sup> )	(Mg <sup>2+</sup> )	(Mn <sup>2+</sup> )	(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	(Pb <sup>2+</sup> )	(Si(OH) <sub>4</sub> )	(Sr <sup>2+</sup> )	
72				6.35E-08	2.45E-06	1.66E-03	1.38E-08	4.55E-05	1.09E-04	5.63E-07	2.32E-13	5.77E-10	1.03E-04	6.98E-07	
74	2.99E-05	7.98E-07	1.47E-06	5.39E-08	2.57E-06	1.58E-03	1.16E-08	3.98E-05	1.03E-04	5.15E-07	2.51E-13	6.00E-10	9.48E-05	6.04E-07	
76	6.41E-05	1.30E-06	9.75E-07	4.76E-08	3.69E-06	1.10E-03	4.24E-09	3.80E-05	4.58E-05	3.90E-07	3.01E-13	3.79E-10	9.32E-05	2.91E-07	
78	4.42E-05	7.28E-07	1.58E-06	5.39E-08	2.98E-06	1.37E-03	6.53E-09	3.74E-05	4.64E-05	5.50E-07	2.52E-13	6.27E-10	9.21E-05	2.81E-07	
80	4.81E-05	6.58E-07	1.52E-06	5.85E-08	3.65E-06	1.12E-03	7.10E-09	3.24E-05	7.61E-05	3.40E-07	2.42E-13	3.67E-10	9.19E-05	3.83E-07	
82	4.22E-05	5.15E-07	8.50E-07	6.35E-08	4.39E-06	9.27E-04	2.12E-09	2.08E-05	4.25E-05	2.34E-07			8.97E-05	2.38E-07	
84	5.91E-05	9.66E-07	9.89E-07	6.35E-08	3.10E-06	1.31E-03	1.63E-08	2.49E-05	1.12E-04	3.88E-07	3.36E-13	7.20E-10	9.70E-05	5.70E-07	
86	6.09E-05	6.25E-07	1.22E-06	5.61E-08	2.19E-06	1.86E-03	1.22E-08	2.96E-05	9.98E-05	4.47E-07	3.03E-13	5.32E-10	9.72E-05	5.91E-07	
88	1.62E-04	4.74E-07	8.01E-07	6.35E-08	2.73E-06	1.49E-03	1.17E-08	2.10E-05	9.16E-05	3.81E-07	2.15E-13	5.05E-10	9.63E-05	5.14E-07	
90	7.75E-05	4.41E-07	3.70E-07	9.59E-08	4.16E-06	9.78E-04	2.00E-09	1.33E-05	4.01E-05	1.70E-07	6.79E-14	1.15E-10	9.40E-05	2.32E-07	
92	9.47E-05	5.73E-07	1.35E-06	1.04E-07	2.40E-06	1.70E-03	1.12E-08	1.88E-05	8.56E-05	2.85E-07	7.79E-14	4.40E-10	9.39E-05	4.79E-07	
94	1.25E-04			1.00E-07	4.23E-06	9.61E-04	2.71E-09	1.24E-05	3.96E-05	1.46E-07		1.72E-10	9.16E-05	2.26E-07	
96	1.09E-04		4.66E-07	1.06E-07	4.05E-06	1.01E-03		1.21E-05	3.95E-05	1.38E-07	6.33E-14		9.45E-05	2.35E-07	
98	1.45E-04	5.09E-07	1.13E-06	1.02E-07	3.27E-06	1.24E-03	1.16E-08	1.72E-05	8.92E-05	2.17E-07	8.00E-14	3.91E-10	9.10E-05	4.55E-07	
100	9.22E-05			1.00E-07	1.95E-06	2.08E-03	1.39E-08	1.91E-05	5.17E-05	2.88E-07	9.65E-14	5.92E-10	4.15E-05	3.05E-07	

179



In comparison with other lakes, nitrate and phosphate concentrations are lower (FURRER and WEHRLI, 1996; VAN CAPPELLEN and WANG, 1995). Although, usually the chloride concentration profile is homogeneous (PERETYAZHKO et al., 2002), chloride ion being not uptaken by the sediment, In our case we observed an increasing concentration with depth. The  $\text{Cl}^-$  ions are transported by dispersion from the depth of the sediment towards the lake water.

With the activity calculation (Table 8.4), the saturation indices are determined for each element.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  activities are controlled by the formation of carbonate (Figure 8.4). Even  $\text{FeCO}_3$  (siderite) is at equilibrium. The environment is also at equilibrium with quartz.

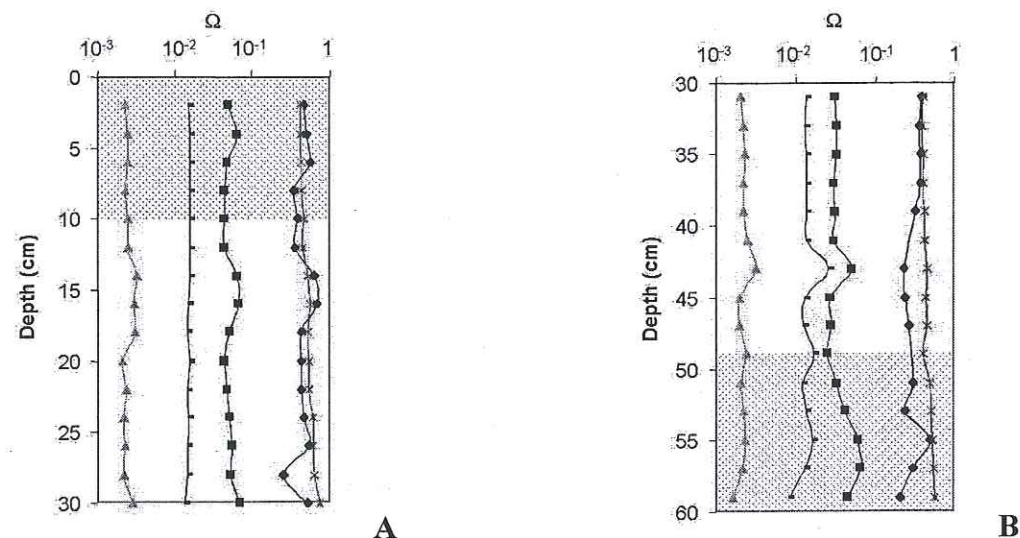


Figure 8.4: The saturation state except  $\text{PO}_4$  in the environment A and B.  $\text{FeCO}_3$  (diamonds),  $\text{SiO}_2$  (crosses),  $\text{MnCO}_3$  (squares),  $\text{MgCO}_3$  (dashes),  $\text{SrCO}_3$  (triangles)

Vertical distributions profiles of phosphate saturation have been computed for the environment A and B. In the archaeological layer A, pore water is at equilibrium with hydroxylapatite (here after denoted HAP). And in chalk layers the pore water is over-saturated (Figure 8.5a). Pore water from peeper B the HAP is under-saturated in the chalk layer and in the top archaeological layer with respect to HAP, but over-saturated with respect to HAP in the bottom of the archaeological layer (Figure 8.5b).

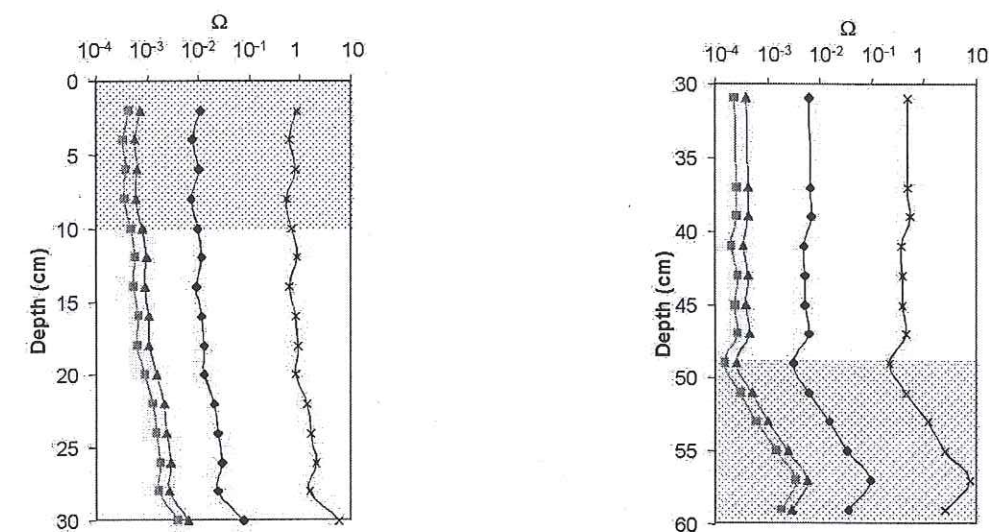


Figure 8.5: The saturation state of  $\text{PO}_4$  in the environment A and B.  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (crosses),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (diamonds),  $\text{CaHPO}_4$  (triangles),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (squares).

### 32 Sediments analysis

Around peeper A, the organic matter is very important in the surface of the archaeological layer (Table 8.5). Underneath, in the chalk layer, it is twice as low but it stays at an important value. The quantity of organic matter decreases in the chalk of environment B with depth but increases once in the archaeological layer.

The XRD spectres indicate as the principal mineral phase observed in each layer: calcite, quartz and clay (muscovite, kaolinite, smectite/illite).

We observe the composition of solid sediment by X fluorescence, and in opposite to phosphate and calcium ion, the Si, Al, Fe, Mn, Mg and Na elements are more abundant in solid sediment with depth in the environment C.



Table 8.5: Sediment characteristics .

layer name	archaeological layer	chalk layer	chalk layer	archaeological layer	chalk layer
peeper depth in sediment (cm)	A	A	B	B	C
	2-22	22-30	35-55	55-65	72-100
Organic carbon (g kg <sup>-1</sup> )	132.4	66.2	24.5	70.8	13.6
Organic matter	227.7	113.9	42.1	121.8	23.4
Chemical analysis (mmol/kg)					
Si	401				1661
Al	98				510
Fe	0				48.8
Mn	1.3				2.7
Mg	48				140
Ca	11748				11168
Na	0				35.5
P	23				10.2
crystal phases	calcite, quartz and clay (muscovite, kaolinite, smectite illite)				

Table 8.6. Characteristic of archaeological bones (REICHE, 2000).

	A			B		
Elements	Concentration (mmol kg <sup>-1</sup> )	Compared with modern bone *	Profil shape **	Concentration (mmol kg <sup>-1</sup> )	Compared with modern bone *	Profil shape **
N (microsonde)	(1.3 ± 0.1) %	<	I	(0.6 ± 0.1) %	<	I
F (PIGE)	29.1	>	U	131.9	>	D
Na	(92 ± 14)	<	I	(283 ± 62)	=	I
Mg	(79 ± 11)	<	I	(68 ± 16)	<	F
P	(5302 ± 27)	=	F	(5576 ± 56)	=	F
S	(65 ± 5)	>	I	(62 ± 8)	=	F
Cl	(2.5 ± 1.9)	>	U	(7.4 ± 3.8)	>	
Ca	(10359 ± 52)	=	F	(10337 ± 93)	>	F
Mn	(10.2 ± 0.4)	>	U	(7.3 ± 0.4)	>	D
Fe	(258 ± 2)	>	U	(189 ± 5)	>	D
Al				(35 ± 10)	>	
Zn	(2.11 ± 0.09)	=	I	(2.3 ± 0.1)	=	I
Sr	(2.2 ± 0.2)	=	F	(1.9 ± 0.2)	=	F
organic matter left	30 %			15 %		
Shape and size of apatite crystal	flat and irregular			flat and irregular		
	30-45 nm			small stick until 80 nm		
crystal phases	HAP, calcite			HAP, calcite, quartz,		
Specific surface	2.9 m <sup>2</sup> /g			39.7 m <sup>2</sup> /g		
Ca/P	1.93			1.85		

\*: >, = and < : the element concentration of archaeological bone is higher than, equal to, and lower than the one of modern bone, respectively.

\*\* : U: shape, F: flat, D: decrease, I: irregular



### 33 State of preservation of bone material

In A and B bones HAP is the major solid constituent, according to XRD spectra together with some addition of inclusion of calcite and quartz as secondary phases (Table 8.6). TEM observation shows that only some small HAP crystals (30-45 nm) are present in the bone A, while in the bone B bigger and longer crystals are formed, some of them achieving the remarkable size of 80 nm compared to less than 5 nm crystals in recent bones (REICHE et al., 2000).

In comparison to modern bones, the archaeological bones A and B are enriched in F, Cl, S, Al, Fe, Mn, Ca (Table 8.6) whereas the averaged concentration values of P,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  are close to those found in modern bones. N,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  are depleted relative to modern bones. Bone B, a *zygomatic* deer bone, is more porous than the bone A, a left *radius* bone of an ox. This fact favours a more important contamination for light trace elements in bone B.

The bone A has kept about 30 % of its original organic matter content whereas the bone B has only 15 % left, determined by electron microprobe measurements.

Calcium and phosphorus distributions are homogeneous in both samples. Calcium is present in higher amount compared to recent bones.  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  show irregular shaped profiles with lower concentration than in recent bones (Table 8.6). For bone A, the U shaped concentration profile of Fe suggests its uptake from the natural environment. The B sample is also enriched with Fe and Mn but without a particular spatial tendency and the concentration of the two ions are correlated. The Sr and Zn distributions in this bone show relatively flat profiles with a concentration close to the ones found in recent bones except in one zone where they are slightly enriched. Silicium is absent, except for a high local concentration due to a local quartz inclusion.

## 4 DISCUSSION

This study aimed at defining the aquatic environment where the archaeological bones are located in order to attempt to understand the mechanisms for the good preservation of these remains. In fact, the bones have conserved part of their organic matter. The bone mineral fraction is enriched in various elements and the apatite crystal is larger than in modern bones. The archaeological layers, rich in organic matter, are in the environment of

chalk and clay. Calcite dominates the lake sediment chemistry, and we consider water to be at equilibrium with calcite throughout our system. In depth where more anoxic conditions prevail the ferrous ion concentration increases and water is at equilibrium with siderite. The  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  concentration are under-saturated with respect to the corresponding carbonate mineral. Silicium concentration is at equilibrium with quartz and phosphate concentration, depending on the layers is or not at equilibrium with apatite.

### 41 Phosphate: equilibrium and crystallisation

Phosphate ions are mainly present in the archaeological layer (Table 8.3). The production in dissolved pore water of phosphate ions depends on the bacterial decomposition of organic matter, the dissolution of fish hard part and bones, the reduction of hydrous ferric oxides and the reactive release of soluble phosphorus by microorganisms (VAN CAPPELLEN and BERNER, 1991). In the archaeological layer found near lake water (environment A), concentrations are at equilibrium with HAP. HAP can't neither dissolve nor recrystallise and this is favourable to bone conservation, it most likely result from a limited pore water eluted, due to clay contents and thus to low hydraulic permeability. Organic matter is however transported somehow in the depth below the archaeological layer (Table 8.5) where phosphate concentrations are over-saturated with respect to HAP, perhaps due to a lack of mineral (bone) surfaces to nucleate HAP precipitation.

In the archaeological environment B, phosphate concentrations are also over-saturated with respect to HAP in its "standard state", i.e. for crystals with infinite size. The crystallinity is very important because the solubility depends on crystal size, according to SCHINDLER et al. (1965):

$$\text{Eq. 8.3 : } \log K_{so}(D) = \log K_{so}(D=\infty) + \frac{0.2895 M \alpha \gamma}{RT \rho} D^{-1}$$

where D is the average crystal size,  $\alpha$  the shape coefficient,  $\rho$  the density,  $\gamma$  the interfacial energy, R the perfect gas constant and  $K_{so}(D=\infty)$  the thermodynamically solubility constant. The smaller crystal size the larger is the solubility. The excess of  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration leads to a conversion of micro-crystalline to a larger, well-crystallised apatite (Figure 8.5b). According to the Ostwald Step Rule, the precipitate with the highest solubility will form first, and the other one will form in consecutive precipitation reactions ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{CaHPO}_4 < \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 < \text{HA} < \text{FA}$ ) (SPOSITO, 1984;



STUMM and MORGAN, 1996). This process generates and modifies the reactive surface areas of mineral HAP. The widespread occurrence in surficial environments of metastable solid phases and waters supersaturated with respect to the thermodynamically most stable phase is attributed to slow rates of reactive surface area generation of the latter (NIELSEN, 1964 ; STEEFEL and VAN CAPPELLEN, 1990).

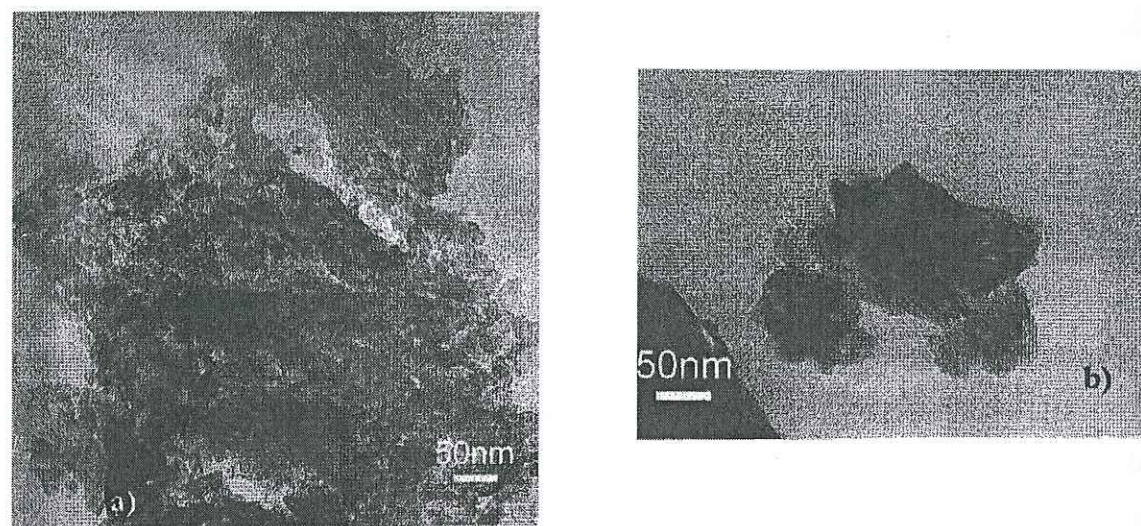


Figure 8.6: Image by TEM of the bones. a) the bone A: crystal size is higher than the modern bone ; b) bone B: the crystal shape is in stick, the size may be higher than the bone A.

The TEM pictures indicate a important difference in crystallinity (Figure 8.6). The bone A (30-45 nm), which is at equilibrium with HAP, has some small HAP crystals compared to bone B which has crystals up to 80 nm large. Both types of crystals are large compared to the modern bone characterised by 5 nm micro crystallites (REICHE et al., 2000). The bone B environment is over-saturated with respect to HAP, and its bigger and longer crystals may thus be due to a recrystallisation process. During the microbial decomposition of collagen, acids are produced which dissolve locally apatite mineral (WHITE and HANNUS, 1983). Thereafter the apatite may recrystallise in even layer crystal, to use the space left by the disappeared collagen. So the mineral bone increases in solidity and thus in durability its preservation is improved.

## 42 Presence of foreigner ions:

The PIXE analyses highlight that well preserved bones are enriched in Fe, Mn, Cl, F, S. Their U concentration shape profiles, so abundant at the surface, confirm the uptake of these ions by the bone from the sediment water. Whereas the zinc and strontium amounts are equal to those found in modern bones amount, archaeological bones clearly loose the magnesium ions.

In order to understand the influence of sediment geochemistry on bone concentration, we cannot use the total concentration of sediment elements, but rather their speciation. The total concentration of elements in sediment will not reflect the available concentration in peculiar ion, and we must take into account the effect of sediment ionic strength, the presence of aqueous complexes and the differences in solubilities. The precipitation of new calcium phosphates in buried bones is limited by the availability of phosphorus in sediment, the specific sorption of phosphate ions by colloids such as clay and iron oxides, and the consumption by plants. All these factors combine to produce sediment solutions deficient in phosphates (STUMM and MORGAN, 1996). Thus, chemical reactions in the burial environment should be dominated by the more abundant carbonate, chloride and sulphate anions. We calculate the saturation indices for hydroxide, chlorides carbonates and sulphates mineral for different element and we observed Mn, Mg, Sr concentrations are not controlled by their carbonate solid phase except for Fe(II), which is close to the equilibrium with siderite. At these alkaline pH values, the species of carbonate and phosphate are majority in most form of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , the solubility of carbonate mineral is higher than the one of phosphate mineral (Table 8.2), thus the ferrous iron in pore water is more available than the one in bones.

The iron (II) and the manganese (II) ions are expected to come from the bottom of the lake (Table 8.5), and to be carried by water subaquatic springs. The Fe(II) is in equilibrium with respect to siderite, which is more soluble than a phosphate-ferrous iron mineral. In addition, the bones contain yet organic matter, which has a strong affinity with reduced element such as iron(II) and manganese(II) (HAMILTON-TAYLOR and DAVISON, 1995; SCHNITZER and SKINNER, 1966; VAN DIJK, 1971) (Table 8.6).

To understand why the Mn, Sr, Zn are sufficiently present and why Mg is missing in A and B bones whereas all these cations in pore water, are insufficiently abundant to be in equilibrium with sediment mineral, we must observe the solubilities of these cations with the



apatite or in default phosphate mineral (Table 8.2). The magnesium phosphate is more soluble than calcium phosphate which implies that the magnesium ion is the first ion to be leached.

The bones are constituted by fine HAP crystallites and they present an important porosity which increases the diffusion probability (PERRONE, 1999). Some studies modelize the diffusion of metals in archaeological bones (CHEUNG et al., 2001).

The cation exchange mechanism is often invoked to describe the interaction between ions and apatite (SUZUKI et al., 1981; SUZUKI et al., 1982). TOULHOAT et al., (1996) have shown with cadmium ions that rapid cation exchange between surface Ca sites in apatite and  $\text{Cd}^{2+}$  cations in solutions are followed by a slower diffusion process into the crystal. The chlorine and fluorine ions, which are very soluble in the water, are then strongly linked to the apatite, as they exchange with the hydroxyl of apatite (SAMEC and MONTEL, 1966b).

Other interaction mechanisms occur on the apatite surface as the co-precipitation, precipitation and complexation formation (PEAUDECERF et al., in preparation-a; XU and SCHWARTZ, 1994; XU et al., 1994).

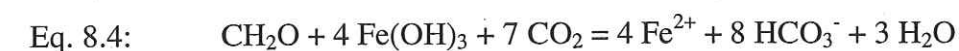
These different sorption mechanisms may lead to an inhibit ion of the apatite dissolution by (i) blocking the dissolutions sites (CHRISTOFFERSEN and CHRISTOFFERSEN, 1984; PEAUDECERF et al., in preparation-a; VAN CAPPELLEN, 1991) (ii) precipitating or coprecipitating of a mineral of lower solubility than bone HAP (XU and SCHWARTZ, 1994) (iii) modifying the bone structure due to cation or anion exchange (LEGEROS and LEGEROS, 1984). Substitution in hydroxyl position of hydroxylapatite reduces the solubility if the ionic radius is smaller than the hydroxyl radius (1.53 Å). This is the case for fluorine ion (1.36 Å). Fluorine ion decreases the channel size and on the other hand the chlorine (1.81 Å) increased which increases the apatite solubility (Table 8.2). Substitutions in calcium position introduce also different solubility depending on the ion nature. The zinc decreases the solubility (Table 8.2) whereas strontium increases it (CHRISTOFFERSEN et al., 1997). Carbonate inclusions in the phosphate positions increase apatite solubility (MAYER and FEATHERSTONE, 2000a). When different substitutions occur together, there are some synergetic effects. The  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  mineral is less soluble than  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  or  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  (Table 8.2). When  $\text{CO}_3^-$  and  $\text{F}^-$  are simultaneously present, the stabilising effect of  $\text{F}^-$  becomes more important than the destabilising effect of  $\text{CO}_3^-$  (LEGEROS and LEGEROS, 1984).

### 43 Chalk environment:

This environment is buffered by calcite for in Ca. Thus, the dissolution of HA is due to a  $\text{PO}_4$  deficit or proton excess. Hydroxylapatite is relatively insoluble at a higher pH, but solubility increases as pH is reduced to 6.5 or 6 and increases rapidly below pH 6 (PATE et al., 1989). The calcite-rich environment involves that the environment is in equilibrium with the bicarbonates, thus the environment pH must be basic. So in the archaeological layer pH is about 7.6, and this leads to a well preservation of bones.

From 70 cm downward the ferrous ion concentration increases (to about  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). This environment is anoxic. The lake is fed by sub-lacustrine sources, thus the water flows must be lacking oxygenation. The predominant mechanism driving the development of anoxic conditions in lakes are plankton synthesis in surface waters and the bacterial degradation of organic matter in subsurface waters and sediments (HAMILTON-TAYLOR and DAVISON, 1995). Organic matter degradation proceeds through a series of redox reactions in which oxidants ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , and next  $\text{SO}_4^{2-}$ ) are consumed theoretically in order of decreasing free energy yield (STUMM and MORGAN, 1996). We observe some maxima of ferrous concentration in archaeological layers, in the organic matter layers and in environment C (the deeper peeper). These environments are anoxic. There is not enough oxygen to degrade the organic matter of sediments and the one of the bones. The bone A, which has a high organic matter concentration, keeps better the organic matter than the bone B. The presence of organic matter in archaeological layer and of anoxic environment enables to keep the organic matter in the bone.

On the other hand, the organic matter of bones and of the archaeological layer, which is already oxidised, have produced an increased alkalinity according to : (BERNER and BERNER, 1988)



This excess of alkalinity leads to a mineral precipitation including calcite in the bone. The environment is also at equilibrium with quartz suggesting very long pore water residence times, since quartz dissolution is a very slow reaction (Figure 8.4) (APPELO and POSTMA, 1993). This stable hydromorphic, condition and the clay-rich environment which decreases the water transport to/from sediments, leaves the possibility to mineral phases to dissolve and to recrystallise in more stable according Oswald Step Rule.



## 5 CONCLUSION

The Chalain Lake archaeological environment is rich in various aqueous ions, such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ . Calcite is the dominant mineral and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration is accordingly nearly constant and equal to about  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ . The pore water is at equilibrium with apatite. Therefore this environment is very well suited for archaeological bone preservation.

The lake is fed by the anoxic under-lacustrine water, which is rich in reduced elements such as  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ . Organic matter decay is limited, in this somewhat confined environment, bones have conserved 15 and 30 % of their organic matter 5000 years burial time. As organic matter decay proceeds coupled to the reduction of iron oxides, alkalinity is produced and favours carbonate mineral precipitation. The pore water surrounding buried bones is in equilibrium with quartz and calcite. Two minerals are present, according to XRD spectra, within the bones.

The well preserved bones are enriched in Fe, Mn, Cl, F, S. Their concentration profiles in the bone are an U shape. They are therefore in excess at the bone surface. Whereas zinc and strontium amounts are equal to those found in modern bones amount, archaeological bones are clearly depleted in magnesium, as expected from the high solubility of magnesium phosphate minerals. With solubility calculations we determined that, the Fe(II) is in equilibrium with respect to siderite, which is more soluble than a phosphate-ferrous iron mineral. Within bones,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  concentrations may be controlled by complexation with organic matter, which have a strong affinity with iron(II) and manganese(II). The ions may inhibit apatite dissolution with surface precipitate or with surface complexes (Fe, Mn). And apatite impurities (Zn and Sr) decrease the HAP solubility.

With the phosphate solubility calculations we show that an archaeological layer is oversaturated with respect to hydroxylapatite. We suppose bones to recrystallise and to form larger crystal. This phenomenon has been confirmed by TEM analysis. When crystal size increases, solubility decreases (SCHINDLER et al., 1965).

Thus a comparison of field concentrations with solubility products of various phosphate minerals help to understand better natural preservation of archaeological objects.

## Acknowledgements:

The authors are very grateful to Bruno who dived to take out the sample from the bottom of the lake, and are also thankful to Alain for his assistance during the analysis in the field.

## 6 REFERENCES

- Appelo C. A. J. and Postma D. (1993) *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkema.
- Berner E. K. and Berner R. A. (1988) *The Global Water Cycle*. Prentice-Hall.
- Boscher-Barré N. and Trocellier P. (1993) Nuclear microprobe study of a woman's skeleton from the sixth century. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **73**, 413-416.
- Cheung C. W., Chan C. K., Porter J. F., and McKay G. (2001) Combined Diffusion Model for the Sorption of Cadmium, Copper, and Zinc Ions onto Bone Char. *Environmental Science and Technology* **35**(7), 1511-1522.
- Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1984) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **77**, 235-242.
- Christoffersen J., Christoffersen M. R., Kolthoff N., and Bärenholdt O. (1997) Effects of Strontium Ions on Growth and Dissolution of Hydroxyapatite and on Bone Mineral Detection. *Bone* **20**(1), 47-54.
- Coote G. E. and Vickridge I. C. (1988) Application of a nuclear microprobe to the study of calcified tissues. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **30**, 393-397.
- DRASS\_Franche-Comté. (1996) Lac de Chalain, pp. 16. Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales.
- Elliott T. A. and Grime G. W. (1993) Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological burial sites using nuclear microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **B77**, 537-547.
- Furrer G. and Wehrli B. (1996) Microbial reaction, chemical speciation, and multicomponent diffusion in pore of a eutrophic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(13), 2333-2346.
- Guillaume S. and Guillaume A. (1965) Champagnole.



- Hamilton-Taylor J. and Davison W. (1995) Redox-Driven Cycling of Trace Elements in Lakes. In *Physics and Chemistry of Lakes* (ed. A. Lerman, D. M. Imboden, and J. R. Gat). Springer-Verlag.
- Jeffrey G. H., Basset J., Mendham J., and Denney R. C. (1989) In *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*. Wiley & Sons.
- LeGeros R. Z. and LeGeros J. (1984) Phosphate Minerals in Human Tissues. In *Phosphate Minerals*, Vol. Chap. 12 (ed. J. O. N. a. P. B. Moore). Springer-Verlag.
- Mason R., Bloom N., Cappellino S., Gill G., Benoit J., and Dobbs C. (1998) Investigation of Porewater Sampling Methods for Mercury and Methyl. *Environmental Science & Technology* **32**, 4031-4040.
- Mayer I. and Featherstone J. D. B. (2000) Dissolution studies of Zn-containing carbonated hydroxyapatites. *Journal of Crystal Growth* **219**, 98-101.
- Menu M., Calligaro T., Salomon J., Amsel G., and Moulin J. (1990) The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre\*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **45**, 610-614.
- Moore D. M. and Reynolds R. C. (1989) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Nancollas G. H. and Tomazic B. (1974) Growth of calcium phosphate on hydroxyapatite crystal effect of supersaturation and ionic medium. *Journal of Phys. Chem.* **78**, 2218-2225.
- Nielsen A. E. (1964) *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press.
- Nriagu J. O. (1984) Formation and Stability of Base Metal Phosphates in Soils and Sediments. In *Phosphate Minerals* (ed. J. O. Nriagu and D. M. Moore). Springer-Verlag.
- Pate F. D., Hutton J. T., and Norrish K. (1989) Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. *Applied Geochemistry* **4**, 303-316.
- Peaudecerf A., Charlet L., Martin-Garin A., and Van Cappellen P. (in preparation) Inhibition of hydroxyapatite dissolution by Zn(2+): A stirred flow-through reactor study. *in preparation*.
- Peretyazhko T., Van Cappellen P., Coquery M., Meile C., Musso M., Regnier P., and Charlet L. (2002) Biogeochemistry of a tropical reservoir lake (Petit Saut, French Guiana): implications for the mercury cycle. *in preparation*.
- Perrone J. (1999) Etude des propriétés de rétention des carbonate fluoroapatites vis-à-vis de Ni(II), Am(III) et Th(IV), Paris XI.
- Quattropiani L., Charlet L., De Humley H., and Menu M. (1999) Early Palaeolithic bone diagenesis in the Arago cave at Tautavel, France. *Mineralogical Magazine* **63**(6), 801-812.

- Reiche I. (2000) Processus physico-chimiques d'altération des ossements et des ivoires anciens, Paris 6.
- Reiche I., Favre-Quattropiani L., Calligaro T., Salomon J., Bocherens H., Charlet L., and Menu M. (1999) Trace element composition of archaeological bone and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 656-662.
- Reiche I., Vignaud C., and Menu M. (2000) Heat induced transformation of fossil mastodon ivory into turquoise "odontolite". Structural and elemental characterisation. *Solid State Sciences* **2**, 625-636.
- Rimstidt J. D. (1997) Quartz solubility at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(13), 2553-2558.
- Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1683-1699.
- Samec F. and Montel G. (1966) Sur les propriétés d'échangeurs d'ions des hydroxyapatite contenant des ions plombiques. *Comptes rendus de l'academie des sciences Paris. serie C* **262**, 918-920.
- Schindler P., Athaus H., Hofer F., and Minder W. (1965) Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxyden. *Helvetica Chimica Acta* **48**(5), 1204-1215.
- Schnitzer M. and Skinner S. I. M. (1966) Organo-metallic interactions in soils. 5. Stability constants of Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> fulvic acid complexes. *Soil Science* **102**, 361-365.
- Sposito G. (1984) *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Steefel C. I. and Van Cappellen P. (1990) A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2657-2677.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons.
- Suzuki T., Hatsushika T., and Hayakawa Y. (1981) Synthetic Hydroxapatites Employed as Inorganic Cation-exchangers. *J. chem. Soc., Faraday Trans. 1* **77**, 1059-1062.
- Suzuki T., Hatsushika T., and Miyake M. (1982) Synthetic Hydroxyapatites as Cation Exchangers. *J. chem. Soc., Faraday Trans. 1* **78**, 3605-3611.
- Toulhoat N., Potocek V., Neskovic C., Fedoroff M., Jeanjean J., and Vincent U. (1996) Perspectives for the Study of the Diffusion of Radionuclides into Minerals Using the Nuclear Microprobe Techniques. *Radiochimica Acta* **74**, 257-262.
- Van Cappellen P. (1991) The Formation of Marine Apatite - A kinetic study, Yale University.
- Van Cappellen P. and Berner R. A. (1991) Fluorapatite crystal growth from modified seawater solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1219-1234.



- Van Cappellen P. and Wang Y. (1995) Metal cycling in surface sediments: modeling the interplay of transport and reaction. In *Metal Contaminated Sediments* (ed. H. E. Allen). Ann Arbor Press.
- Van Der Lee J. (1998) Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. In *Technical Report*. Ecole des Mines de Paris.
- Van Dijk H. (1971) Cation binding by humic acids. *Geoderma* **5**, 53-66.
- Veillard P. and Tardy Y. (1984) Thermochemical properties of Phosphates. In *Phosphate Minerals*, Vol. chap 4 (ed. J. O. N. a. P. B. Moore). Springer-Verlag.
- White E. M. and Hannus L. A. (1983) Chemical Weathering of bone in archaeological soils. *American Antiquity* **48**(2), 316-322.
- Xu Y. and Schwartz F. W. (1994) Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology* **15**, 187-206.
- Xu Y., Schwartz F. W., and Traina S. J. (1994) Sorption of Zn(2+) and Cd(2+) on Hydroxyapatite Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **28**(8), 1472-1480.

## CONCLUSION ET PERSPÉCTIVES



## 9 CONCLUSION

Le but principal de ce travail de thèse a été d'étudier l'influence éventuelle de cations tels que le zinc sur la dissolution de l'hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ).

Au cours d'expériences faites au laboratoire avec un réacteur à flux continu, nous avons remarqué que le zinc introduit en solution inhibait la dissolution de l'apatite (Figure 9.1).

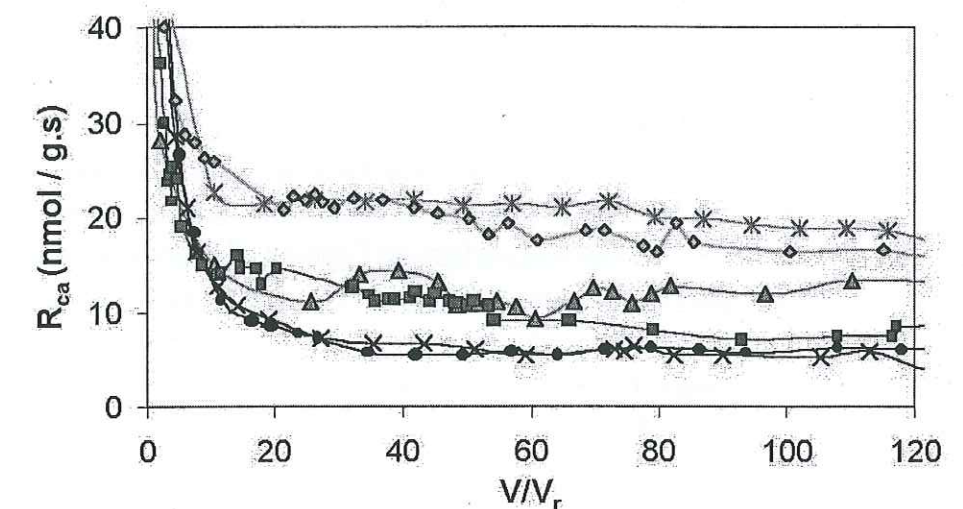


Figure 9.1 : Inhibition de la dissolution de l'apatite par le zinc. La vitesse de dissolution du calcium est représentée en fonction du volume écoulé pour des expériences menées à différentes concentrations de zinc initiales :  $0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (double croix),  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (losanges),  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  (triangles),  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  (carrés),  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  (croix) et  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  (ronds).

Pour comprendre les mécanismes qui interviennent dans cette inhibition, nous avons utilisé trois approches. Une première approche, à l'échelle microscopique, a consisté à étudier le comportement de l'eau et l'approche du zinc vers la surface de l'apatite lors de la période qui précède la réaction de sorption du zinc sur l'apatite, à l'aide de la dynamique moléculaire. Le grand mérite de cette méthode par rapport à d'autres méthodes de simulations ou de spectroscopiques est qu'elle permet de suivre la trajectoire d'un atome individuel au cours du temps. Elles nous a permis d'observer l'organisation locale des atomes à l'interface eau/apatite.

La deuxième approche est une étude macroscopique, réalisée à l'aide d'expériences menées avec un réacteur à flux continu. Elle permet d'étudier et de modéliser les différentes interactions entre le zinc et l'apatite. Ce type de technique expérimentale permet de maintenir



la concentration des espèces en solution en-dessous des niveaux de saturation par rapport à des phases solides secondaires susceptibles de précipiter, afin de mieux identifier les effets de la sorption du zinc sur la cinétique de dissolution de l'apatite. Nous avons interprété les résultats à l'aide du modèle de Langmuir et d'un modèle de formation de complexes qui dépend du pH et qui implique deux sites surfaciques de calcium : un site  $\equiv\text{CaOH}$  et un site phosphate,  $\equiv\text{POH}$ .

Enfin à l'échelle du terrain, une étude plus globale, nous a conduit à mesurer les paramètres qui influencent la conservation de l'apatite, le principal composé minéral des os, pendant 5000 ans dans un site archéologique. L'étude a été réalisée sur un site archéologique lacustre du néolithique (Chalain, Jura) en collaboration avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France.

A l'échelle microscopique, dans les premiers angströms de l'interface eau/apatite, l'organisation des molécules d'eau, proches de la surface de l'apatite (4 Å), est beaucoup plus compacte que celle observée plus loin dans le volume d'eau. Les molécules d'eau en solution ont une coordination de 4 alors qu'à la surface de l'apatite elles ont une coordination de 7 à 8. Cette densité de l'eau plus importante résulte de forces électrostatiques exercées par l'apatite. Des liaisons hydrogène se forment entre atomes d'hydrogène des molécules d'eau et atomes d'oxygène des groupements de phosphate. C'est la première approche de la protonation et/ou déprotonation de la surface catalysant la dissolution.

Les sphères d'hydratation des ions de zinc s'organisent lorsque l'ion se rapproche de l'apatite, pour passer d'un complexe de sphère externe à un complexe de sphère interne. L'organisation des molécules d'eau présentes autour des atomes de calcium et autour d'un ion de zinc ainsi complexé montre que les premières sphères d'hydratation sont alors partagées. Cette mise en commun pourrait être l'amorce d'une réaction d'échange cationique entre le calcium II et le zinc. Ces échanges sont mis en évidence au début des expériences en laboratoire (avant 45 minutes) pour de fortes concentrations totales en zinc (0.2 mmol g<sup>-1</sup> de zinc total par masse d'apatite ou plus). D'autre part, quand le zinc est proche des sites phosphates, des liaisons d'hydrogène se forment entre la sphère de coordination du zinc et les oxygènes des phosphates, et dans un cas où l'ion zinc est très proche, les oxygènes de l'apatite peuvent faire partie de sa sphère de coordination. Nous avons aussi observé à l'échelle macroscopique, que la formation de complexes de surface est le principal mécanisme de sorption pour l'ensemble des concentrations en zinc étudiées et pour l'ensemble des temps réactionnels étudiés. En ajustant les résultats expérimentaux sur un modèle de complexation de surface, nous avons remarqué que le site phosphate est le groupe fonctionnel principal concernant l'adsorption de zinc sur l'apatite (la constante de complexation du zinc sur ce site est  $K = 10^{1.25}$ ).

Notre étude montre que la répartition d'occupation des sites phosphate, quand le zinc adsorbé couvre un maximum de site (0.479 mmol g<sup>-1</sup>), est : 1.1 % de sites protonés  $\equiv\text{POH}$ , 27.0 % de sites bloqués par des ions de zinc  $\equiv\text{POZn}^+$ , et 71.9 % sites libres  $\equiv\text{PO}^-$  et pouvant être le lieu de dissolution. En effet le taux de dissolution est une fonction de la concentration en sites libres, selon l'équation :

$$\text{Eq. 9.1 : } R_{\text{dis}}^{\text{ST}} = 10^{-1.8} [\equiv\text{PO}]^{1.8}$$

Les études de laboratoire ou de simulation numériques sont nécessairement limitées dans le temps. L'étude des ossements archéologiques permet d'évaluer la préservation de l'apatite sur 5000 ans. Nous avons mené des analyses comparatives sur deux échantillons d'os et sur leur milieu d'enfouissement (eau interstitielle et sédiments). Le site se situe dans un milieu sédimentaire dominé par la calcite. La concentration en calcium est tamponnée par la calcite et l'environnement est alcalin. La dissolution de l'apatite ne peut être due qu'à un déficit de phosphore. Le milieu est anoxique, la matière organique se dégrade peu, les os ayant conservé jusqu'à 30 % de leur matière organique en 5000 ans. La partie de la matière organique dégradée, provoque une augmentation d'alcalinité ce qui favorise la précipitation de minéraux secondaires. Les calculs de solubilité ont permis de mettre en valeur une sursaturation vis à vis de l'hydroxylapatite. Les ossements se dissolvent pour recristalliser et former des cristaux d'apatite plus stables et plus gros (règle d'Ostwald). Ceci est confirmé par une analyse des os au MET. A l'aide aussi de calcul de solubilité, nous avons pu prédire les ions pouvant diffuser ou être lessivés dans les ossements. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse comparée des éléments présents dans les os archéologiques et dans les os modernes. Ces éléments enrichis, peuvent inhiber la dissolution de l'apatite à la surface comme nous avons démontré dans les études précédentes, et peuvent aussi être présents dans la structure de l'apatite où ils peuvent diminuer la solubilité de ce minéral.



## 10 PERSPECTIVES

Au cours de ce travail nous nous sommes concentrés à l'échelle microscopique sur le comportement de l'eau au voisinage de la surface de l'apatite et sur l'approche du zinc vers cette surface, à l'échelle macroscopique, sur les interactions zinc-apatite. Pour élucider complètement les mécanismes des interactions et de la dissolution, il faudrait approfondir l'étude en développant les points suivants :

- Confirmer les résultats de simulation de la dynamique moléculaire par des résultats expérimentaux
- Réaliser une étude microscopique sur les interactions entre le zinc et les sites de phosphate, pour définir s'il s'agit d'une formation de complexation ou d'une coprécipitation
- Elargir cette étude à d'autres ions et à des domaines de concentration plus larges.

Le choix des méthodes dépend du temps pendant lequel on veut observer un phénomène (Figure 4.6). Les spectroscopies d'infrarouge et de Raman permettent de caractériser la structure de l'interface solide/liquide (BROWN, 1990). Une première vue directe de la double couche a été réalisée sur une surface de  $\text{TiO}_2$  avec des mesures d'onde stationnaire de rayons X au synchrotron (XSW) (BROWN, 2001; FENTER et al., 2000a). La spectroscopie d'adsorption des rayons X (EXAFS) permet d'observer l'organisation moyenne du cation une fois adsorbé à la surface de l'apatite. Ainsi en alliant l'EXAFS et l'analyse des spectres de DRX la coprécipitation et la complexation pourraient être différenciées. Comme nous avons choisi de mettre dans le réacteur à flux continu un minimum de masse d'apatite afin d'éviter des précipitations secondaires nous nous sommes privés de la possibilité d'analyser le solide par DRX ou par EXAFS après réaction, car nous n'avions plus qu'une faible quantité de solide à la fin de l'expérience.

Les ossements archéologiques se sont avérés être fortement enrichis en fer et en particulier à la surface de l'os. Pour connaître les mécanismes d'inhibition de la dissolution, il est nécessaire de répéter les expériences de réacteur à flux continu avec des solutions de fer(II). L'ion fer(II) rajoute une contrainte par rapport au zinc, c'est que le système expérimental doit être complètement isolé de l'oxygène de l'air.

Nous avons choisi de travailler avec des gammes de concentrations de zinc de l'ordre du ppb-ppm qui correspondent à celles que l'on trouve dans l'environnement. La technique d'expériences, à l'aide de réacteurs à flux continu, permet une étude de l'adsorption d'ion par une surface minérale à de faibles niveaux de concentrations. Alors il serait intéressant



d'étudier les interactions aux faibles concentrations et de savoir si ces concentrations peuvent influencer la solubilité de l'apatite. Une application de recherche sur l'interaction des ions à faible concentration avec l'hydroxylapatite, est de comprendre l'effet du vieillissement des prothèses dans le corps humain. En effet, après l'implantation d'une prothèse, celle-ci libèrera des métaux lourds à l'état de traces (de l'ordre du ppt), où à des niveaux plus élevés quand il y a une fracture de la prothèse (les concentrations sont alors de l'ordre du ppb). Maintenant avec l'allongement de la durée de la vie humaine et les prothèses qui sont placées sur des sujets de plus en plus jeunes, ce phénomène de relargage peut interagir avec les matériaux du corps comme par exemple les os.

## BIBLIOGRAPHIE



## 11 BIBLIOGRAPHIE

- Allen M. P. and Tildesley D. J. (1987) *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press.
- Allison J. D., Brown D. S., and Novo-Gradac K. J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems. U.S. EPA.
- Anderson J. H. (1965) Calorimetric vs. Infrared measures of Adsorption Bond Strengths on Silica. *Surface Science* **3**, 290-291.
- Appelo C. A. J. and Postma D. (1993) *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkema.
- Arey J. S., Seaman J. C., and Bertsch P. M. (1999) Immobilization of Uranium in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition. *Environmental Science & Technology* **33**(2), 337-342.
- Atkins P. (1998) *Physical chemistry*. Freeman.
- Avnimelech Y., Moreno E. C., and Brown W. E. (1972) Solubility and Surface Properties of Finely Divided Hydroxyapatite. *Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **77A**(1), 149-155.
- Baudry J. (1997) Etude théorique de systmes impliquant des liaisons hydrogène : de la dynamique des peptides à la fonction de la bactériorhodopsine, Paris 6.
- Bell L. C., Posner A. M., and Quirk J. P. (1973) The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **42**(2), 250-261.
- Berner E. K. and Berner R. A. (1988) *The Global Water Cycle*. Prentice-Hall.
- Bockris J. O. M. and Reddy A. K. N. (1977) *Modern Electrochemistry*. Plenum Publishing Corporation.
- Boscher-Barré N. and Trocellier P. (1993) Nuclear microprobe study of a woman's skeleton from the sixth century. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **73**, 413-416.
- Brooks B. R., Bruccoleri R. E., Olafson B. D., State D. J., Swaminathan S., and Karplus M. (1983) CHARMM: a program for macromolecular energy minimization and dynamics calculations. *J. Comp. Chem.* **4**, 187-217.
- Brown G. E. (1990) Spectroscopic Study of Chemisorption Reaction Mechanisms at the Oxide-Water Interfaces. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol. 23 (ed. M. F. Hochella and A. F. White). The Mineralogical Society of America.
- Brown G. E. (2001) How Minerals React with Water. *Sciences* **294**, 67-68.



Brünger A. T. (1987) X-PLOR. Yale University Press.

Burgess J. (1988) *Ions in solution, basic principles of chemical interactions*. Ellis Horwood Limited.

Campy. (1982) *Le quaternaire Franc-Comtois. Essai chronologique et paléoclimatique*, Université de Franche-Comté.

Chander D. (1987) *Introduction to modern statical mechanic*. Oxford University Press.

Chang C. F. R., Skipper N. T., and Sposito G. (1995) Computer Simulation of Interlayer Molecular Structure in Sodium Montmorillonite Hydrates. *Langmuir* **11**(7), 2734-2741.

Charlet L. (1994) Reactions at the mineral-water interface. In *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives* (ed. G. B. a. W. Stumm), pp. 273-305. Kluwer Academic Publ.

Chen X., Wright J. V., Conca J. L., and Peurrung L. M. (1997a) Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. *Environmental Science & Technology* **31**(3), 624-631.

Chen X., Wright J. V., Conca J. L., and Peurrung L. M. (1997b) Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water, Air, and Soil pollution* **98**, 57-78.

Cheung C. W., Chan C. K., Porter J. F., and McKay G. (2001) Combined Diffusion Model for the Sorption of Cadmium, Copper, and Zinc Ions onto Bone Char. *Environmental Science and Technology* **35**(7), 1511-1522.

Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1979) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite - Dissolution in non-stoichiometric solutions at constant pH. *Journal of Crystal Growth* **47**, 671-679.

Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1981) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite - IV. The effect of some biologically important inhibitors. *Journal of Crystal Growth* **53**, 42-54.

Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1982) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite. *Journal of Crystal Growth* **57**, 21-26.

Christoffersen J. and Christoffersen M. R. (1984) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **77**, 235-242.

Christoffersen J., Christoffersen M. R., Kolthoff N., and Bärenholdt O. (1997) Effects of Strontium Ions on Growth and Dissolution of Hydroxyapatite and on Bone Mineral Detection. *Bone* **20**(1), 47-54.

Christoffersen J., R. C. M., Arends J., and Höök M. (1994) Effects of aluminium (III) and fluoride on the demineralization of bovine enamel powder and hydroxyapatite; in

vitro kinetic studies showing synergistic inhibition. *Journal of Crystal Growth* **137**, 545-552.

Christoffersen M. R. and Christoffersen J. (1985) The Effect of Aluminum on the Rate of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite-A Contribution to the Understanding of Aluminum-Induced Bone Diseases. *Calcified Tissue International* **37**, 673-676.

Clementi E., Corongiu G., Jönsson B., and Romano S. (1980) Monte Carlo simulations of water clusters around Zn(2+) and a linear Zn(2+).CO<sub>2</sub> complex. *J. Chem. Phys.* **72**(1), 260-263.

Coote G. E. and Vickridge I. C. (1988) Application of a nuclear microprobe to the study of calcified tissues. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **30**, 393-397.

CRC Handbook of Chemistry & Physics. (1982-83) (ed. R. C. Weast).

Crouzy S. (2001) Bases de Modélisation et Simulation Moléculaires (ed. Course). CEA.

Crystal-energy. (2000), Vol. 2001. [http://www.crystal-energy.com/French\\_site/25pouv\\_pierres/Fiches\\_pierres/apatite.htm](http://www.crystal-energy.com/French_site/25pouv_pierres/Fiches_pierres/apatite.htm).

Dixit S., Van Cappellen P., and Van Bennekom A. J. (2001) Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Marine chemistry* **73**(3-4), 333-352.

DRASS\_Franche-Comté. (1996) Lac de Chalain, pp. 16. Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales.

Drot R., Lindecker C., Fourest B., and Simoni E. (1998) Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds. *New J. Chem.*, 1105-1109.

Drot R., Simoni E., and Denauwer C. (1999) Structural environment of uranium (VI) species sorbed onto ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: X-ray absorption spectroscopy study. *Comptes rendus de l'academie des sciences. serie IIc*, 111-117.

Elliott T. A. and Grime G. W. (1993) Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological burial sites using nuclear microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **B77**, 537-547.

Fenter P., Cheng L., Rihs S., Machesky M., Bedzyk M. J., and Sturchio N. C. (2000a) Electrical Double-Layer Structure at the Rutile-Water Interface as Observed in Situ with Small-period X-ray Standing Waves. *Journal of Colloid and Interface Science* **225**, 154-165.

Fenter P., Geissbühler P., DiMasi E., Srajer G., Sorensen L. B., and Sturchio N. C. (2000b) Surface speciation of calcite in situ by high-resolution X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(7), 1221-1228.



Fox J. L., Higuchi W. I., Fawzi M. B., and Wu M. S. (1978) A new Two-site Model for Hydroxyapatite Dissolution in Acidic media. *Journal of colloid and interface Science* **67**(2), 312-330.

Fripiat J., Cases J., Francois M., and Letellier M. (1982) Thermodynamic and Microdynamic Behavior of Water in Clay Suspensions and Gels. *Journal of Colloid and Interface Science* **89**(2), 378-376.

Fuierer T. A., LoRe M., Puckett S. A., and Nancollas G. H. (1994) A Mineralization Adsorption and Mobilit Study of Hydroxapatite Surfaces in the Presence of Zinc and Magnesium Ions. *Langmuir* **10**, 4721-4725.

Furrer G. and Wehrli B. (1996) Microbial reaction, chemical speciation, and multicomponent diffusion in pore of a eutrophic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(13), 2333-2346.

Garells R. M. and Christ C. L. (1965) *Solutions, minerals and Equilibria*. Freeman Copper and Compagny.

Greathouse J. and Sposito G. (1998) Monte Carlo and Molecular Dynamics Studies of Interlayer Structure in Li(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-smectites. *Journal of physical Chemistry B* **102**(13), 2406-2414.

Griffith E. N., Katdare A., Fox J. L., and Higuchi W. I. (1978) Transmission Electron Microscopic confirmation of the morphological predictions of the Two-Site Model for Hydroxyapatite Dissolution. *Journal of colloid and Interface Science* **67**(2), 331.

Grolimund D., Borkovec M., Federer P., and Sticher H. (1995) Measurement of Sorption isotherms with flow-through reactors. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2371-2321.

Guillaume S. and Guillaume A. (1965) Champagnole.

Hamilton-Taylor J. and Davison W. (1995) Redox-Driven Cycling of Trace Elements in Lakes. In *Physics and Chemistry of Lakes* (ed. A. Lerman, D. M. Imboden, and J. R. Gat). Springer-Verlag.

Harrap G. J., Saxton C. A., and Best J. S. (1983) Inhibition of plaque growth by zinc salts. *Journal of periodontal Research* **18**, 634-642.

Hartzell C. J., Cygan R. T., and Nagy K. L. (1998) Molecular Modeling of the Tributyl Phosphate Complex of Europium Nitrate in the Clay Hectorite. *J. Phys. Chem. A* **102**, 6722-6729.

Heyes D. M. (1998) *The liquid state Application of molecular simulations*.

Hodge and al e. (1938) *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**.

Israelachvili J. (1992) *Intermolecular and surface forces*. Academic Press Limited.

Jeanjean J., Fedoroff M., Faverjon F., Vincent U., and Corset J. (1996) Influence of pH on the sorption of camium ions on calcium hydroxyapatite. *Journal of materials science* **31**, 6156-6160.

Jeanjean J., Vincent U., and Fedoroff M. (1994) Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite induced by Sorption of Cadmium Ions. *Journal of Solid State Chemistry* **108**, 68-72.

Jeffrey G. H., Basset J., Mendham J., and Denney R. C. (1989) *In Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*. Wiley & Sons.

Jolivet J. P. (1994) *De la solution à l'oxyde*. InterEditions et CNRS Editions.

Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., and Madura J. D. (1983) Comparaison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.* **79**(2), 926-935.

Katz A. K., Glusker J. P., Beebe S. A., and Bock C. W. (1996) Calcium Ion Coordination: A Comparison with That of Beryllium, Magnesium, and Zinc. *Journal Am. Chem. Soc.* **118**, 5752-5763.

Laguës M. (1990) *L'actualité chimique*.

Langmuir D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall.

LeGeros R. Z., Bonel G., and Legros R. (1978) Types of "H<sub>2</sub>O" in human Enamel and in Precipitated Apatites. *Calcified Tissue Research* **26**, 111-118.

LeGeros R. Z. and LeGeros J. (1984) Phosphate Minerals in Human Tissues. In *Phosphate Minerals*, Vol. Chap. 12 (ed. J. O. N. a. P. B. Moore). Springer-Verlag.

Lower S. K., Maurice P. A., Traina S. J., and Carlson E. H. (1998) Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies. *American Mineralogist* **83**, 147-158.

Ma Q. Y., Logan T. J., and Traina S. J. (1995) Lead Immobilization from aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environmental science & Technology* **29**(4), 1118-1126.

Maisterman S. (1994) *Photo Album Kola Arctic*. Murmansk Publishing House.

Maneck M., Maurice P. A., and Traina S. J. (2000) Uptake of aqueous Pb by Cl(-), F(-), and OH(-) apatites: Mineralogic evidence for nucleation mechanisms. *American Mineralogist* **85**, 932-942.

Martin-Garin A., Van Cappellen P., and Charlet L. (2001) Cadmium Sorption on Calcite: A Stirred Flow-Through Reactor Study. *Submitted to Geochimica et Cosmochimica*.

Mason R., Bloom N., Cappellino S., Gill G., Benoit J., and Dobbs C. (1998) Investigation of Porewater Sampling Methods for Mercury and Methyl. *Environmental Science & Technology* **32**, 4031-4040.

Mayer I. and Featherstone J. D. B. (2000a) Dissolution studies of Zn-containig carbonated hydroxyapatites. *Journal of Crystal Growth* **219**, 98-101.



- Mayer I. and Featherstone J. D. B. (2000b) Dissolution studies of Zn-containing carbonated hydroxyapatite. *Journal of Crystal Growth* **219**, 98-101.
- McCafferty E. and Zettlemoyer A. C. (1971) Adsorption of Water Vapour on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Disc. Farad. Soc. Chem.* **52**, 239-254.
- Menu M., Calligaro T., Salomon J., Amsel G., and Moulin J. (1990) The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre\*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **45**, 610-614.
- Michel V., Ildefonse P., and Morin G. (1996) Assessment of archaeological bone and dentine preservation from Lazaret Cave (Middle Pleistocene) in France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **126**, 109-119.
- Michelin M. f. d. p. (2000) France. Michelin et Cie.
- Misra D. N. and Bowen R. L. (1981) Interaction of Zinc ions with Hydroxylapatite. In *Adsorption From Aqueous Solutions* (ed. P. H. Tewari), pp. 179-192.
- Monosmith W. B. and Walrafen G. E. (1984) Temperature dependance of the Raman OH-stretching overtone from liquid water. *J. Chem. Phys.*
- Monteil-Rivera F., Fedoroff M., Jeanjean J., Minel L., Barthes M. G., and Dumonceau J. (2000) Sorption of Selenite (SeO<sub>3</sub>(2-)) on Hydroxyapatite: An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science* **221**, 291-300.
- Moore D. M. and Reynolds R. C. (1989) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Morel F. M. M. and Hering J. G. (1993) *Principles and Application of Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Moreno E. C., Gregory T. M., and Brown W. E. (1968) *Journal of research of national bureau of standards* **72A**, 773-782.
- Naftz D. I., Davis J. A., Fuller C. C., Morrison S. J., Freethy G. W., Feltcorn E. M., Wilhelm G., Piana M. J., Joye J., and Rowland R. C. (1999) Field Demonstration of Permeable Reactive Barriers to Control Radionuclide and Trace Element Contamination in Ground Water from Abandoned Mine Land. *USGS - Water Ressources Investigations Report* **99-4018A**, 281-288.
- Nagy K. L. and Lasaga A. C. (1992) Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3093-3111.
- Nancollas G. H. and Tomazic B. (1974a) Growth of calcium phosphate on hydroxyapatite crystals. Effect of supersaturation and ionic medium. *Journal of physical and Chemistry* **78**, 2218-2225.

- Nancollas G. H. and Tomazic B. (1974b) Growth of calcium phosphate on hydroxyapatite crystal effect of supersaturation and ionic medium. *Journal of Phys. Chem.* **78**, 2218-2225.
- Nielsen A. E. (1964b) *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press.
- Nougier J. P. (1993) *Méthodes de calcul numérique*. Masson.
- Nriagu J. O. (1984) Formation and Stability of Base Metal Phosphates in Soils and Sediments. In *Phosphate Minerals* (ed. J. O. Nriagu and D. M. Moore). Springer-Verlag.
- Ohtaki H. and Radnai T. (1993) Structure and Dynamics of Hydrated Ions. *Chemical Reviews* **93**(3), 1157-1207.
- Ohtaki H., Yamaguchi T., and Maeda M. (1976) X-Ray Diffraction Studies of the structures of Hydrated Divalent Transition-Metal Ions in Aqueous Solution. *Bulletin of chemical society of Japan* **49**(3), 701-708.
- Pandey S., Patel P. N., and Pujari M. (1990) Some Aspects of Uptake of Strontium by Calcium Hydroxylapatite. *J. Surface Sci. Technol* **6**(3), 265-268.
- Parks G. A. (1990) Surface Energy and Adsorption at Mineral-Water Interfaces: An Introduction. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol. 4 (ed. M. F. Hochella and A. F. White).
- Pashley R. M. and Kitchener J. A. (1979) Surfaces Forces in Adsorbed Multilayers of Water on Quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* **71**(3), 491-500.
- Pate F. D., Hutton J. T., and Norrish K. (1989) Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. *Applied Geochemistry* **4**, 303-316.
- Peaudecerf A., Charlet L., Martin-Garin A., and Van Cappellen P. (in preparation-a) Inhibition of hydroxyapatite dissolution by Zn(2+): A stirred flow-through reactor study. *in preparation*.
- Peaudecerf A., Porcher A., Chapron Y., and Charlet L. (in preparation-b) Molecular Dynamics Simulations of zinc ion aqueous species at the hydroxylapatite/water interface. *in preparation*.
- Peretyazhko T., Van Cappellen P., Coquery M., Meile C., Musso M., Regnier P., and Charlet L. (2002) Biogeochemistry of a tropical reservoir lake (Petit Saut, French Guiana): implications for the mercury cycle. *in preparation*.
- Perrone J. (1999) Etude des propriétés de rétention des carbonate fluoroapatites vis-à-vis de Ni(II), Am(III) et Th(IV), Paris XI.
- Perrone J., Fourest B., and Giffaut E. (2001) Sorption of Nickel on Carbonate Fluoroapatite. *Journal of Colloid and Interface Science* **239**, 303-313.
- Petrequin P. (1997) *Les sites littoraux néolithiques de Clairvaux-Les-Lacs et de Chalais (Jura)*. Maison des Sciences de l'Homme.



Pétrequin P., Arbogast R. M., Bourquin-Mignot C., Lavier C., and Viellet A. (1998) Demographic growth, environmental changes and technical adaptation: responses of an agricultural community from the 32nd to the 30th centuries BC. *World Archaeology* **30**(2), 181-192.

Porquet A. (2000) Kerubin. CABE, University of Geneva.

Posner A. S., Blumenthal N. C., and Betts F. (1984) Chemistry and Structure of Precipitated Hydroxyapatites. In *Phosphate Minerals* (ed. J. O. N. a. P. B. Moore), pp. 330-350. Springer-Verlag.

Quattrapani L., Charlet L., De Humley H., and Menu M. (1999) Early Palaeolithic bone diagenesis in the Arago cave at Tautavel, France. *Mineralogical Magazine* **63**(6), 801-812.

Rapaport D. C. (1995) *The Art of MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION*. The press syndicate of the University of Cambridge.

Reiche I. (2000) Processus physico-chimiques d'altération des ossements et des ivoires anciens, Paris 6.

Reiche I., Favre-Quattrapani L., Calligaro T., Salomon J., Bocherens H., Charlet L., and Menu M. (1999) Trace element composition of archaeological bone and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 656-662.

Reiche I., Vignaud C., and Menu M. (2000) Heat induced transformation of fossil mastodon ivory into turquoise "odontolite". Structural and elemental characterisation. *Solid State Sciences* **2**, 625-636.

Reichert J. and Binner J. G. P. (1996) An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of materials science* **31**, 1231-1241.

Richens. (1997) *The Chemistry of Aqua Ions*. John Wiley & Sons.

Rimstidt J. D. (1997) Quartz solubility at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(13), 2553-2558.

Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1683-1699.

Rootare H. M., Deitz V. R., and Carpenter F. G. (1962) Solubility product phenomena in hydroxyapatite-water systems. *Journal of Colloid and interface Science* **17**, 170-206.

Rustad J. R. and Hay B. J. (1995) Molecular dynamics simulation of Iron(III) and its hydrolysis products in aqueous solution. *J. Chem. Phys.* **102**, 427-431.

Ryckaert J. P., Ciccotti G., and Berendsen H. J. C. (1977) Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *J. Comp. Phys.* **34**, 1331.

Samec F. and Montel G. (1966a) Influence de la composition des hydroxyapatites alcalino-terreuses sur les propriétés d'échangeurs d'ions. *Comptes rendus de l'academie des sciences Paris. serie C* **262**(10), 837-840.

Samec F. and Montel G. (1966b) Sur les propriétés d'échangeurs d'ions des hydroxyapatite contenant des ions plombiques. *Comptes rendus de l'academie des sciences Paris. serie C* **262**, 918-920.

Schindler P., Athaus H., Hofer F., and Minder W. (1965) Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxyden. *Helvetica Chimica Acta* **48**(5), 1204-1215.

Schindler P. W. and Stumm W. (1987) The surface chemistry of oxides, hydroxydes and oxide minerals. In *Aquatic surface chemistry* (ed. W. Stumm), pp. 83-110. J. Wiley and Sons

Schnitzer M. and Skinner S. I. M. (1966) Organo-metallic interactions in soils. 5. Stability constants of Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> fulvic acid complexes. *Soil Science* **102**, 361-365.

Sery A., Manceau A., and Greaves G. N. (1996) Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist* **81**, 864-873.

Sha L. K. and Chappell B. W. (1999) Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(22), 3861-3881.

Shander S. and Fuersteneau D. W. (1979) Interfacial properties and equilibria in the Apatite-aqueous solution system. *Journal of Colloid Interface Science* **70**(3), 506-516.

Sigg L., Behra P., and Stumm W. (2000) *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod.

Simonson T. (2000). Laboratoire de Biologie Structurale.

Smith A. N., Posner A. M., and Quirk J. P. (1974) Incongruent Dissolution and Surface Complexes of Hydroxapatite. *Journal of Colloid and Interface Science* **48**(3), 442-449.

Soudry D. and Nathan Y. (2001) Diagenetic trends of fluorine concentration in Ngev phosphorites, Israel: implications for carbonate fluorapatite composition during phosphogenesis. *Sedimentology* **48**, 723-743.

Sposito G. (1984) *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press.



Sposito G. A. (1986) Distinguishing adsorption from surface precipitation. In *Geochemical Process at Mineral Surfaces*, Vol. Symposium Series 323 (ed. J. A. D. a. K. H. Hayes), pp. 217-228. American Chemical Society.

Steeffel C. I. and Van Cappellen P. (1990) A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2657-2677.

Stipp S., Hochella M. F., Parks G. A., and Leckie J. O. (1992) Cd<sup>2+</sup> uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1941-1954.

Stipp S. L. and Hochella M. F. (1991) Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1723-1736.

Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons.

Sudarsana K. and Young R. A. (1969) Significant Precision in Crystal Structural Details: Holly Springs Hydroxyapatite. *Acta Crystallographica B* **25**, 1534-1543.

Suzuki T., Hatsushika T., and Hayakawa Y. (1981) Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-exchangers. *J. chem. Soc., Faraday Trans. 1* **77**, 1059-1062.

Suzuki T., Hatsushika T., and Miyake M. (1982) Synthetic Hydroxyapatites as Cation Exchangers. *J. chem. Soc., Faraday Trans. 1* **78**, 3605-3611.

Thirioux L. (1990) Mécanismes et cinétique de dissolution de matériaux phosphates cristallisés et amorphes en milieux acides chlorhydrique et citrique. doctorat.

Thomann A., Voegel J. C., and Gramain P. (1990) Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite powder - 3. PH and sample conditionig effects. *Calcif. Tissue Res.* **46**, 121-129.

Thomann J. M., Voegel J. C., Gumpfer M., and Gramain P. (1989) Dissolution Kinetics of Human Enamel Powder - II. A Model Based on the formation of Self-Inhibiting Surface Layer. *Journal of Colloid and Interface Science* **132**(2), 403-412.

Tiselius A., Hjerten S., and Levin O. (1956) Protein Chromatography on calcium phosphate columns. *Arch. Biochem. Biophys.* **65**, 132-155.

Toulhoat N., Potocek V., Neskovic C., Fedoroff M., Jeanjean J., and Vincent U. (1996) Perspectives for the Study of the Diffusion of Radionuclides into Minerals Using the Nuclear Microprobe Techniques. *Radiochimica Acta* **74**, 257-262.

Traina S. J. and Laperche V. (1999) Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environment. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3365-3371.

UFA VENTURES. (1996) Phosphate Induced Metal Stabilization. [http://www.ufaventures.com/ufa\\_ventures/tech-briefs/apatite.html](http://www.ufaventures.com/ufa_ventures/tech-briefs/apatite.html).

Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K. V., Putnis A., Bosbach D., Kemp A. J., and Cressey G. (1998) The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7. *Chemical Geology* **151**, 215-233.

Van Cappellen P. (1991) The Formation of Marine Apatite - A kinetic study, Yale University.

Van Cappellen P. and Berner R. A. (1991) Fluorapatite crystal growth from modified seawater solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1219-1234.

Van Cappellen P., Charlet L., Werner S., and Paul W. (1993) A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3505-3518.

Van Cappellen P. and Qiu L. (1997a) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep-Sea Research II* **44**, 1109-1128.

Van Cappellen P. and Qiu L. (1997b) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Research II* **44**, 1129-1149.

Van Cappellen P. and Wang Y. (1995) Metal cycling in surface sediments: modeling the interplay of transport and reaction. In *Metal Contaminated Sediments* (ed. H. E. Allen). Ann Arbor Press.

Van Der Lee J. (1998) Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. In *Technical Report*. Ecole des Mines de Paris.

Van Dijk H. (1971) Cation binding by humic acids. *Geoderma* **5**, 53-66.

Veillard P. and Tardy Y. (1984) Thermochemical properties of Phosphates. In *Phosphate Minerals*, Vol. chap 4 (ed. J. O. N. a. P. B. Moore). Springer-Verlag.

Vergoten G. (1991) Introduction à la modélisation moléculaire -mécanique et dynamique moléculaires-. *Formation permanente*.

Verlet L. (1967) Computer "experiment" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Leenard-Jones molecules. *Phys. Review.* **159**, 98.

Villermaux J. (1995) *Génie de la réaction chimique, Conception et Fonctionnement des Réacteurs*. TEC &DOC.

Wersin P., Charlet L., Karthein R., and Stumm W. (1989) From adsorption to precipitation: Sorption of Mn(II) on FeCO<sub>3</sub>(s). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2787-2796.

White E. M. and Hannus L. A. (1983) Chemical Weathering of bone in archaeological soils. *American Antiquity* **48**(2), 316-322.



Wu L., Forsling W., and Schindler P. W. (1991) Surface Complexation of Calcium minerals in Aqueous Solution 1. Surface Protonation at Fluorapatite-Water Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **147**(1), 178-185.

Xu Y. and Schwartz F. W. (1994) Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology* **15**, 187-206.

Xu Y., Schwartz F. W., and Traina S. J. (1994) Sorption of Zn(2+) and Cd(2+) on Hydroxyapatite Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **28**(8), 1472-1480.

Yonyai Y. P., Kokpol S., and Rode B. M. (1991) Zinc ion in water: intermolecular potential with approximate three-body correction and Monte Carlo simulation. *Chemical Physics* **156**, 403-412.





**Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier  
Grenoble I**

*Titre de l'ouvrage :*

**Influence de cations sorbés sur la dissolution de  
l'apatite  
- approches microscopique et macroscopique -**

*Nom de l'auteur :*

**Alix Peaudecarf**

**Résumé :** Un ensemble de méthodes complémentaires, macroscopiques (réacteur à flux continu, observation in situ) et microscopique (dynamique moléculaire) sont mises en œuvre pour étudier les principaux mécanismes de l'inhibition de la dissolution de l'hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) par des cations adsorbés tels que le zinc.

A l'échelle microscopique, nous avons étudié l'organisation de molécules d'eau et des ions zinc proches de la surface de l'apatite (001). Les ions zinc sont initialement présents dans la couche diffuse de l'interface eau/apatite. Une mise en commun de la sphère d'hydratation du zinc en solution et du calcium appartenant à la surface de l'apatite est observée qui pourrait être l'amorce d'un échange cationique. Les ions zinc sont principalement proches des sites phosphate. Les atomes d'oxygène de phosphate peuvent se substituer aux molécules d'hydratation du zinc d'où formation d'un complexe de sphère interne.

Ces résultats portant sur les premières étapes de la sorption ont été confirmés par l'étude cinétique macroscopique au laboratoire. Les échanges cationiques entre le calcium et le zinc ne sont visibles qu'au début des expériences (premières 2 heures) menées avec de fortes concentrations en zinc (0.2 mmol  $\text{Zn g}^{-1}$  d'apatite). Le site phosphate est le groupe fonctionnel principal de complexation du zinc ( $\log K = 1.25$ ). Ces résultats obtenus à l'aide d'un modèle de complexation de surface, confrontés aux cinétiques de dissolution, permettent de montrer que la sorption du zinc bloque les sites de dissolution.

Comme application à ce travail, nous avons étudié la préservation de l'apatite (qui est le composé minéral principal des os) sur une échelle de temps de 5000 ans dans un site archéologique lacustre. Cette conservation est due à différents phénomènes diminuant la solubilité ou bloquant la dissolution : une recristallisation de l'apatite augmentant la taille des cristaux, un enrichissement d'ions et un milieu sédimentaire anoxique favorable, formé de calcite.

**Mots clés :** apatite, zinc, dynamique moléculaire, cinétique, adsorption, échange cationique, précipitation, coprécipitation, dissolution